N° D'ORDRE : 637

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Bernard TORCK

Première thèse

Etude de la fonction d'acidité de Hammett et de son utilisation en catalyse acide dans les milieux organiques et aquo-organiques.
Effets spécifiques observés dans la décomposition du trioxane et du paraldéhyde. Leur incidence sur la validité de la fonction d'acidité.

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 7 juin 1960 devant la commission d'examen

MM. LAFFITTE.... *Président*
DUBOIS ..... } *Examinateurs*
MONOD..... }

N° D'ORDRE : 637

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Bernard TORCK

Première thèse

Etude de la fonction d'acidité de Hammett et de son utilisation en catalyse acide dans les milieux organiques et aquo-organiques.
Effets spécifiques observés dans la décomposition du trioxane et du paraldéhyde.
Leur incidence sur la validité de la fonction d'acidité.

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 7 juin 1960 devant la commission d'examen

MM. LAFFITTE.... *Président*
DUBOIS ..... } *Examinateurs*
MONOD..... }

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

DOYEN ..... J. PERES

JULIA G.	T	Analyse sup. et Algèbre sup.
BROGLIE de	T	Théories physiques
PRENANT	T	Anatomie et histol. comparées
PERES	T	Mécanique des fluides et appli.
BARRABE	T	Géologie struct. et géol. appli.
BOURCART	T	Géogr.phys. et Géol. dynamique
PLANTEFOL	T	Botanique
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
BOULIGAND	T	Appli. de l'anal. à la Géométrie
CHAUDRON	T	Chimie appliquée
WYART	T	Minéralogie
TEISSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biologie végétale
AUGER P.	T	Physique quant. et relativité
MONNIER	T	Physiologie générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique (E.N.S.)
CARTAN H.	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie générale
FAVARD	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du Globe
COUSIN Mlle	T	Biologie animale (S.P.C.N.)
CHRETIEN	T	Chimie minérale
DRACH P.	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique
WURMSER	T	Biologie physico-chimique
RIVIERE	T	Géologie (S.P.C.N.) (Orsay)
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.)
LUCAS	T	Recherches physiques
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire
ARNULF	T	Optique appliquée
MORAND M.	T	Enseignement de physique
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.)
FORTIER	T	Mécanique expér. des fluides
DANJON	T	Astronomie
PETIT	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météor. et dynam. atmosphér.
GALLIEN	T	Embryologie
EICHHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.)
CUGNAC de	T	Biologie végétale (S.P.C.N.)
CAUCHOIS Mlle	T	Chimie Physique
THELLIER	T	Physique du Globe
L'HERITIER	T	Génétique
GRIVET	T	Radioélectricité
PONCIN	T	Mécanique générale
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nom.
QUELET	T	Chimie organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Pétrographie
TRILLAT	T	Microscopie et dif. électronique
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale
JACQUINOT	T	Spectroscopie et phys. céleste
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théories physiques
PRUVOST	T	Géologie
AMIEL	T	Chimie générale
HOCART	T	Minéralogie
MATHIEU J.P.	T	Physique (Orsay)
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
MAY	T	Zoologie (Orsay)
CHOQUET	T	Théor. des fonct. et Topologie
FELDMANN	T	Biologie végétale marine
GUINIER	T	Physique des solides
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des prob. et phys. mat.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégr.
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation
BRELOT	T	Calcul différentiel
NORMANT	T	Synthèse organique
BENARD	T	Chimie minérale
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.)
DUGUE	T	Statistiques mathématiques
GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.)
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie végétale
MARECHAL	T	Optique théor. et appliquée
KIRRMANN	T	Théories chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
LE BRETON Mlle	T	Physiologie générale
SALEM	T	Mathématiques générales
LELONG	T	Mathématiques générales
DEVILLERS	T	Anatomie et histol. comparées
EHRESMANN	T	Topologie algébrique
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.)
GLANGEAUD	T	Géogr. phys. et Géol. dynam.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.G.P.)
PISOT	T	Techniques mat. de la Phys.
ROCH E.	T	Géologie
SCHATZMANN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Paléont. stratigraphique
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.)
RIZET		Génétique
ROUTHIER	T	Géologie appliquée
TONNELAT Mme	T	Relativité
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.)
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotechnique générale
BRUSSET		Chimie minérale
LEVY M.	T	Phys. théor. des htes énergies
CHAIX Mme		Chimie biologique
HUREL-PY Mme		Biologie végétale (P.C.B.)
PIAUX		Chimie (M.P.C.)
BRUN	T	Mécanique expér. des fluides
LEDERER	T	Chimie biologique
DUBREIL Mme	T	Mathématiques
LELONG Mme	T	Mathématiques (E.N.S.)
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.)
COTTE	T	Physique (Orsay)
DUBOIS J.E.	T	Chimie organique
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.)
MICHEL A.	T	Chimie (S.P.C.N.)
OLMER	T	Energétique générale
ROUAULT	T	Physique générale
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER		Physiologie comparée
CAMUS		Physiol. vég. (3e cycle)
CASTAING		Physique générale
CURIEN		Minéralogie et cristallogra.
MOYSE	T	Physiol. végétale (Orsay)
PANNETIER		Chimie (S.P.C.N.)
POSSOMPES	T	Zoologie
PULLMANN		Chimie théorique
TEILLAC		Physique nucléaire et radioac.
TONNELAT		Biol. physico-chimique
VILLE	T	Econométrie
WILLEMART		Chimie (P.C.B.)
DODE	T	Chimie (S.P.C.N.) (Orsay)
FREYMANN	T	Physique générale
GUINOCHET	T	Biol. végétale (Orsay)
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.)
JOSIEN Mlle	T	Chimie (P.C.B.)
CHEVALLEY	T	Géom.algé.et théor.des groupes
ARNOULT	T	Electronique
CHAPELLE	T	Physique (M.P.C.) (Orsay)
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay)
DENY	T	Mathématiques (M.G.P.)
GERMAIN	T	Mécanique théor. des fluides
LUCAS G.	T	Géologie
ALLARD		Chimie Physique
BERTHELOT		Physique nucléaire et radioac.
BRICARD		Météor. et phys. de l'atmos.
ALBE-FESSARD Mme		Psychophysiologie
FRIEDEL		Physique des solides
JULIA M.		Etude des mol.orga.complexes
LENDER		Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay)
MAGAT		Physico-chimie des rayonne.
QUINTIN Mlle	T	Electrochimie
MONOD	T	Chimie du métabolisme
BENOIT	T	Physiologie animale
POSSEL de	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
HAISSINSKY	T	Radiochimie
LEMEE	T	Physiologie(B.M.P.V.)
GUERIN	T	Chimie (M.P.C.)
CHATELET M.		Chimie (S.P.C.N.)
JEAN		Phys. nucléaire et radioactivité
MATTLER		Physique (S.P.C.N.)
MICHEL L.		Phys. théor. des htes énergies
RUMPF		Chimie (P.C.B.)
BERGERARD		Zoologie (Orsay)
BERTEIN		Electronique
BOUISSIERES		Chimie des radioéléments
COUTURE Mme		Physique (P.C.B.)
ELLENBERGER		Géol. struct. et géol. appli.
FRANC		Biologie animale
SCHNELL		Botanique tropicale
STOLKOWSKI		Physiologie générale
ACHER		Chimie biologique (Orsay)
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.)
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.)
BLAMONT		Géophysique ionosphère
BOURREAU		Biol. végé. (S.P.C.N.) (Orsay)
CURIE D.		Physique (M.G.P.)
DURAND-DELGA		Géologie
FREON		Chimie (P.C.B.)
HELLER		Physiologie végétale
TORTRAT		Calcul des probabilités
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.)
MAGNAN		Physique (M.P.C.)
DAUDEL		Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire
FOURCROY Mlle		Biologie végétale (S.P.C.N.)

SECRETAIRE GENERAL ..... C. MONIER

Je remercie M. le professeur LAFFITTE d'avoir bien voulu s'intéresser à ce travail et me faire profiter de ses remarques.

J'adresse mes remerciements à M. le professeur J. MONOD, dont les conseils m'ont été très précieux dans l'élaboration du deuxième sujet, et à M. le professeur J.E. DUBOIS qui ont accepté d'être membres du jury.

Je tiens à exprimer particulièrement toute ma reconnaissance et mes remerciements à MM. F. COUSSEMANT et M. HELLIN qui, après avoir orienté cette recherche, n'ont cessé de me conseiller et de me guider si judicieusement.

Je remercie enfin très vivement L'INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE qui m'a permis de réaliser ce travail tant par la bourse qu'il m'a accordée, que par les moyens dont disposent ses services et que j'ai pu utiliser.

Table des matières

	Pages
INTRODUCTION	7
1. DETERMINATION DE LA FONCTION D'ACIDITE	11
1.1 - METHODE EXPERIMENTALE	11
1.11 - Principe de la mesure	11
1.12 - Réactifs	13
1.13 - Préparation des solvants et des solutions	15
1.14 - Appareils utilisés	17
1.2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX	17
1.21 - Milieux eau-paradioxane	17
1.22 - Milieux eau-acide acétique	21
1.23 - Milieu acide acétique anhydre	21
1.3 - DISCUSSION DES RESULTATS	23
2. CINETIQUE DE LA DEPOLYMERISATION DU TRIOXANE ET DU PARALDEHYDE EN MILIEU ACIDE	25
2.1 - METHODES EXPERIMENTALES	26
2.11 - Réactifs et solvants	26
2.12 - Appareils utilisés et mode opératoire	26
2.13 - Méthodes utilisées pour suivre la réaction	27
a) Dosage du formol	27
b) Dilatométrie	27
2.2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX	29
2.21 - Influence du produit sur la vitesse de réaction	31
2.22 - Etude en milieu aqueux	33
2.23 - Etude en milieux eau-paradioxane	35
2.24 - Etude en milieux eau-acide acétique et dans l'acide acétique anhydre.	39
a) Mélanges eau-acide acétique	39
b) Acide acétique anhydre	42
3. DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS	43
3.1 - DISCUSSION	43
3.2 - INTERPRETATION DES EFFETS SPECIFIQUES OBSERVES DANS L'ACIDE ACETIQUE ANHYDRE	46
3.21 - Bases de l'interprétation	46
3.22 - Principe de la mesure	48
3.23 - Méthode et résultats expérimentaux.	50
4. CONCLUSION	53

INTRODUCTION

On a tenté depuis longtemps de définir des échelles d'acidité absolues, c'est-à-dire susceptibles de caractériser les différents milieux acides sans ambiguïté. L'une des tentatives qui a suscité le plus d'intérêt et le plus de travaux est celle de Hammett et de ses collaborateurs, qui ont défini une fonction d'acidité répondant, en principe, à cette condition. L'intérêt de la fonction d'acidité de Hammett résulte en particulier du fait qu'elle est mesurable sans difficultés exagérées et que, d'autre part, elle a trouvé de nombreuses applications pour l'interprétation des résultats et la détermination des mécanismes en catalyse acide-base.

Pour définir la fonction d'acidité de Hammett, on considère l'équilibre auquel donne lieu une base B en milieu acide :

$$BH^+ \rightleftarrows B + H^+ \qquad [1]$$

et on écrit la constante de cet équilibre :

$$K_{BH^+} = \frac{a_B \, a_{H^+}}{a_{BH^+}}$$

soit encore :

$$\frac{[BH^+]}{[B]} = \frac{1}{K_{BH^+}} \; a_{H^+} \; \frac{f_B}{f_{BH^+}} \qquad [2]$$

expression dans laquelle a représente l'activité rapportée à l'état infiniment dilué dans l'eau, f le coefficient d'activité, et les termes entre crochets les concentrations : $a_x = [X] f_x$. Le premier membre de l'équation [2] est une mesure du degré de transformation de la base B en son acide conjugué, le terme $1/K_{BH^+}$ représente la tendance de B à accepter le proton et le terme $a_{H^+} \; f_B/f_{BH^+}$ la tendance de la solution à le lui céder. On définit la fonction d'acidité de cette façon :

$$h_0 = a_{H^+} \; \frac{f_B}{f_{BH^+}} \qquad [3]$$

et on utilise généralement la fonction H_0 telle que :

$$H_0 = - \log \; h_0$$

et compte tenu de l'expression [2], on a :

$$H_0 = p K_{BH^+} - \log \; \frac{[BH^+]}{[B]} \qquad [4]$$

C'est cette dernière expression qui sert en fait à la mesure de H_0 en utilisant comme bases B des indicateurs colorés.

En cinétique chimique, et plus précisément en catalyse acide-base, on rencontre de nombreuses réactions dont la vitesse est tributaire d'un équilibre acide-base préalable, du type précédent. Le réactif neutre R se transforme d'abord en son acide conjugué RH^+ pour un équilibre peu avancé mais qui s'établit rapidement, puis RH^+ se transforme monomoléculairement pour donner les produits avec une vitesse mesurable :

$$\begin{aligned} R + H^+ &\rightleftarrows RH^+ \\ RH^+ &\rightarrow \text{produits} \end{aligned} \qquad [5]$$

Dans la théorie du complexe activé, la vitesse de la seconde réaction, qui détermine celle de l'ensemble, s'exprime par la relation :

$$V = k\,[RH^+]\,\frac{f_{RH^+}}{f_{M^{\neq}}}$$

où $M^{\neq}$ représente le complexe activé et où les coefficients d'activité f sont rapportés à un état de référence idéal, plus concrètement à l'état gazeux.

Si on prend l'état infiniment dilué dans l'eau comme référence, l'expression de V garde la même forme, seule la valeur de k étant éventuellement modifiée.

Le complexe activé $M^{\neq}$ étant identique à RH^+ au mode de vibration près, et, comme lui, en très faible concentration, on pose que leurs coefficients d'activité sont égaux et on a ainsi l'expression simplifiée classique :

$$V = k\,[RH^+]$$

valable, en principe, dans n'importe quel solvant.

La concentration $[RH^+]$ dépend de l'équilibre acide-base préalable et, en écrivant comme plus haut la constante d'équilibre, on en tire :

$$[RH^+] = \frac{1}{K_{RH^+}}\,[R]\,a_{H^+}\,\frac{f_R}{f_{RH^+}}$$

et encore :

$$V = \frac{k}{K_{RH^+}}\,[R]\,a_{H^+}\,\frac{f_R}{f_{RH^+}}$$

ou :

$$k_{exp.} = \frac{V}{[R]} = \frac{k}{K_{RH^+}}\,a_{H^+}\,\frac{f_R}{f_{RH^+}} \qquad [6]$$

Les activités étant de nouveau rapportées à l'état infiniment dilué dans l'eau, on reconnaît dans ces équations des expressions très analogues à celle de h_0, à la différence près que la base B est remplacée par le réactif R qui joue le même rôle.

Pour que la fonction d'acidité H_0 soit définie, il est nécessaire que le rapport $\frac{f_B}{f_{BH^+}}$ ne dépende pas de l'indicateur utilisé, et ce point particulier a été vérifié expérimentalement pour une série d'indicateurs utilisés dans la mesure de la fonction d'acidité. On est donc amené à supposer que cette propriété reste vraie pour la base R comme pour les bases B et on arrive ainsi à l'expression :

$$k_{exp.} = \frac{k}{K_{RH^+}} h_0 = k' h_0 \qquad \log k_{exp.} = \log k' - H_0 \qquad [7]$$

Dans ces conditions et comme l'ont suggéré Zucker et Hammett, le mécanisme type pris comme base de départ apparaît comme lié à la dépendance linéaire du logarithme de la constante de vitesse vis-à-vis de la fonction d'acidité H_0. Notons cependant que d'autres mécanismes peuvent conduire à cette même dépendance linéaire et que, de ce fait, la réciproque n'est pas toujours vraie.

Inversement, on pourrait songer à utiliser, pour mesurer la fonction d'acidité, une réaction qui obéisse au mécanisme précédent et dont la vitesse, par conséquent, soit fonction linéaire de H_0, de pente - 1. Si les hypothèses de base restaient valables quel que soit le milieu, un étalonnage de la vitesse de réaction dans un solvant où la fonction d'acidité est connue permettrait de déterminer cette dernière dans tous les autres solvants, et cette technique se révélerait précieuse dans les cas où, pour des raisons expérimentales diverses, la mesure directe de H_0 est impossible ou difficile.

Les résultats expérimentaux montreront que, si la constante de vitesse reste fonction linéaire de h_0 dans les solvants autres que l'eau, elle est généralement décalée, pour une même valeur de la fonction d'acidité, par rapport à ce qu'on observe dans l'eau. Il n'est donc pas possible, sans plus, de déduire la valeur de H_0 de la constante de vitesse mesurée.

En contrepartie, l'existence et la valeur des écarts constatés sont susceptibles d'apporter des renseignements particulièrement utiles sur la justification et l'utilisation de la fonction d'acidité de Hammett. Si en effet on ne fait pas l'hypothèse que le rapport f_R/f_{RH^+} relatif au réactif est égal aux rapports f_B/f_{BH^+} relatifs aux indicateurs utilisés dans la mesure de H_0, on a, d'une manière plus générale, à partir de l'expression de la constante de vitesse expérimentale :

$$k_{exp.} = \frac{k}{K_{RH^+}} a_{H^+} \frac{f_R}{f_{RH^+}} = k' a_{H^+} \frac{f_R}{f_{RH^+}} = k' h_0 \frac{f_R}{f_{RH^+}} \cdot \frac{f_{BH^+}}{f_B}$$

$$\log k_{exp.} = \log k' - H_0 + \log \frac{f_R}{f_{RH^+}} \frac{f_{BH^+}}{f_B} \qquad [8]$$

et les décalages observés sont dus au fait que le dernier terme logarithmique n'est pas nul et prend des valeurs différentes d'un solvant à l'autre contrairement à ce qu'on avait supposé pour commencer. On peut en déduire que l'existence même de H_0 repose sur des conditions particulières. Dans le cas des solvants non aqueux, on est conduit en outre à invoquer l'intervention de processus acide-base différents de ceux qui apparaissent dans l'eau.

En raison même du but de l'étude, la fonction d'acidité a tout d'abord été mesurée pour les acides chlorhydrique, sulfurique et perchlorique, dans un certain nombre de solvants choisis de façon à couvrir une large plage de constantes diélectriques (de 78 à 6,2), bien que cette caractéristique ne soit pas seule en cause pour fixer le comportement des acides et des bases. Les solvants étudiés sont l'eau, des mélanges eau-paradioxane et eau-acide acétique, enfin l'acide acétique anhydre.

Les réactions tests utilisées sont la dépolymérisation du trioxane ou trimère cyclique du formol et celle du paraldéhyde ou trimère cyclique de l'acétaldéhyde. Elles ont été choisies parce qu'elles répondent au mécanisme et à la cinétique convenables définis ci-dessus, et en raison du fait que les réactifs sont facilement solubles dans un grand nombre de solvants aqueux ou non. Les milieux et acides utilisés sont bien entendu les mêmes que ceux qu'on vient de citer à propos de la mesure de H_0.

Depuis 1932, date de publication des premiers travaux de Hammett et Deyrup (1) relatifs à la définition et à la mesure de la fonction d'acidité en milieu aqueux pour les principaux acides forts, les résultats n'ont cessé de s'accumuler, témoignant ainsi de l'importance grandissante qu'elle a prise, en particulier pour l'interprétation des réactions en catalyse acide-base. Cependant, elle reste insuffisamment connue en raison du très grand nombre de systèmes différents que l'on peut obtenir en changeant les constituants du solvant et leurs proportions, ainsi que la nature de l'acide fort.

Le dépouillement de la littérature a été grandement facilité par une étude critique très complète de Paul et Long (2), en 1957, qui font le point des connaissances acquises sur la fonction d'acidité à cette date. La grande majorité des auteurs ont étudié le cas des acides forts et, pour le milieu aqueux, la plupart des données résultent des travaux de Hammett et Deyrup (1) et de Paul (3) (4). Ce dernier a porté beaucoup d'attention, en outre, sur les pK des indicateurs utilisés et leur détermination. Parmi les nombreux auteurs qui ont apporté leur contribution dans ce domaine, il faut citer encore Brand (5), et aussi Deno et Taft (6) qui ont surtout étudié la fonction d'acidité dans les solutions aqueuses très concentrées en acide sulfurique. Un certain nombre de résultats, parmi lesquels ceux de Bell et Brown (7), sont relatifs à des acides relativement faibles comme le sulfate acide de potassium et l'acide dichloracétique.

Dans les milieux organiques, un nombre considérable de déterminations de la fonction d'acidité ont également été effectuées. En se limitant aux milieux utilisés au cours de la présente étude, il faut citer, pour les mélanges eau-paradioxane, les travaux de Braude et Stern (8) et de Eaborn (9) relatifs aux solutions d'acide chlorhydrique dans les mélanges des deux solvants en proportions variables, ceux de Kreevoy (10) qui a étudié plus spécialement les solutions d'acide perchlorique dans le milieu eau-paradioxane à 50% en volume et enfin ceux de Bunton et collaborateurs (11) pour le même acide dans les mélanges à 40 et 60 % en volume de paradioxane.

Dans le cas des solvants mixtes eau-acide acétique, la littérature donne les valeurs de la fonction d'acidité par les acides sulfurique et perchlorique : les travaux de Noyce et Castelfranco (12) et de Wiberg et Evans (13) sont relatifs respectivement à ces deux acides.

Un travail important a également été dépensé en vue de la détermination de la fonction d'acidité dans l'acide acétique anhydre, en présence d'acides minéraux. A cet égard, les principaux résultats sont ceux de Hall et Spengeman (14), de Paul et Hammett (15) et

de Gold et Hawes (16) pour de fortes concentrations en acide sulfurique, ceux de Lemaire et Lucas (17) pour l'acide perchlorique et ceux de Satchell (18) pour l'acide chlorhydrique. Enfin Smith et Elliott (19) ont mesuré la fonction d'acidité pour les acides perchlorique, sulfurique et chlorhydrique et pour plusieurs acides sulfoniques dans l'acide acétique à 0,12 % d'eau en volume.

Comme on l'a mentionné plus haut, la fonction d'acidité a trouvé beaucoup d'applications en catalyse acide-base dans la cinétique et la détermination du mécanisme des réactions. Il serait sans grand intérêt de citer les quelque 250 références que donnent Long et Paul (20) dans un article récent traitant des applications de la fonction d'acidité en catalyse acide et on se bornera de nouveau aux réactions étudiées dans le présent travail.

Dans les solutions aqueuses d'acides minéraux la dépolymérisation du trioxane a été étudiée par de nombreux auteurs parmi lesquels il faut citer en premier lieu Walker et Chadwick (21), Paul (22) (23) et Bell (24). Dans les mêmes milieux, la dépolymérisation du paraldéhyde a été étudiée par Bell et Brown (7).

Dans l'acide acétique anhydre et sur des données de Walker et Chadwick (21), Paul (22) a montré que la dépolymérisation du trioxane dépend également de H_0. D'autre part la dépolymérisation du paraldéhyde dans les solvants non aqueux a fait l'objet d'un grand nombre d'études. Ce sont en particulier les travaux de Bell et collaborateurs (25) (26) dans le cas du benzène, du nitrobenzène, de l'anisole et également de l'éther dans lequel les auteurs ont comparé l'effet des acides protoniques et de Lewis, et les travaux de Satchell (27) (28) dans le cas du mélange eau-éthanol à 24,4 % en mole d'éthanol et du système chlorure de zinc + acide acétique.

1. DETERMINATION DE LA FONCTION D'ACIDITE

Comme on l'a déjà indiqué, les solvants utilisés pour cette étude sont l'eau, des mélanges eau-paradioxane et eau-acide acétique, et enfin l'acide acétique anhydre. Les mélanges eau-paradioxane ont été choisis à 60-40 % et à 40-60 % en volume et le mélange eau-acide acétique à 20-80 % en volume. Le milieu paradioxane anhydre n'a pas été étudié du fait que les essais parallèles de décomposition du trioxane dans ce solvant se heurtent à l'insolubilité du formol et se révèlent inexploitables.

Les acides minéraux employés sont l'acide perchlorique, l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique.

1.1 - METHODE EXPERIMENTALE

1.11 - Principe de la mesure

On a signalé dans l'introduction que, si on considère un équilibre acide-base mettant en jeu une base électriquement neutre :

$$B + H^+ \rightleftarrows BH^+$$

La mesure de la fonction d'acidité repose sur l'expression [4] :

$$H_0 = p K_{BH^+} - \log \frac{[BH^+]}{[B]} \qquad [4]$$

En pratique, connaissant $p K_{BH^+}$, la mesure de H_0 se ramène à celle des concentrations de B et BH^+. Pour déterminer celles-ci sans perturber l'équilibre acide-base, le plus commode est d'utiliser des indicateurs colorés et, par extension, des bases présentant une différence de spectre d'absorption sous leurs formes basique et acide conjuguées. C'est la méthode originale de Hammett qui permet de mettre en œuvre la base en quantité si faible que les propriétés du milieu n'en sont pas affectées.

Pour les $p K_{BH^+}$, l'état de référence est toujours celui de la dilution infinie dans l'eau et il en est, par conséquent, de même pour toutes les valeurs de H_0, quel que soit le solvant dans lequel on effectue les mesures.

En réalité, il est nécessaire d'employer des indicateurs très faiblement basiques pour les milieux très fortement acides ; les pK_{BH^+} ne peuvent alors être déterminés directement dans l'eau mais seulement par comparaison avec les indicateurs plus basiques. De proche en proche, l'ensemble des résultats concernant H_0 est basé sur le $p K_{BH^+}$ de la paranitroaniline mesuré dans l'eau et dont la valeur considérée comme la plus exacte (2) est + 0,99.

Comme les formes acide et basique de l'indicateur absorbent la lumière de façon différente, ou encore sont différemment colorées, on peut déterminer leur concentration au spectrocolorimètre. Si, pour une même concentration de l'indicateur B et pour une même longueur d'onde, D_B, D_{BH^+} et D représentent les densités optiques des solutions de cet indicateur, respectivement sous sa forme basique, acide, ou partiellement ionisée, on a la relation :

$$\frac{[BH^+]}{[B]} = \frac{D_B - D}{D - D_{BH^+}} \qquad [9]$$

Pour éviter les erreurs dues à l'absorption propre des solutions d'acides, dans l'ultraviolet plus particulièrement, on a pris la précaution de la mesurer en l'absence d'indicateur et en fait chaque densité optique a été corrigée de cette manière. On a en général effectué les mesures spectrales le plus rapidement possible, à cause de la légère évolution en fonction du temps qu'ont montrée quelques colorants dans les milieux étudiés, comme par exemple la paranitroaniline.

D'autre part, on a constaté pour certains indicateurs un faible déplacement du maximum d'absorption en fonction de la concentration d'acide utilisée. Ceci nous a conduits à mesurer, pour chaque essai, le spectre d'absorption dans la région du maximum pour connaître ce dernier avec précision. La figure 1 montre par exemple que pour la diphénylamine le maximum qui est à la longueur d'onde 312,5 mμ pour une solution sans acide se trouve à la longueur d'onde 303,0 mμ pour une solution à 2,8 moles par litre d'acide chlorhydrique. Les mêmes précautions doivent être prises lorsque l'on change de solvant.

Enfin, le calcul de H_0 exige que l'on connaisse avec précision la densité optique de la solution de l'indicateur entièrement sous sa forme colorée (forme neutre ou acide selon les cas). Comme la mesure au spectrocolorimètre est alors peu précise, on pallie cette difficulté en utilisant la loi de Beer : on effectue plusieurs dilutions de la solution étudiée, et la droite représentant les valeurs de la densité optique en fonction de la concentration de forme colorée permet par extrapolation de déterminer avec plus de sûreté la densité optique de la solution mère.

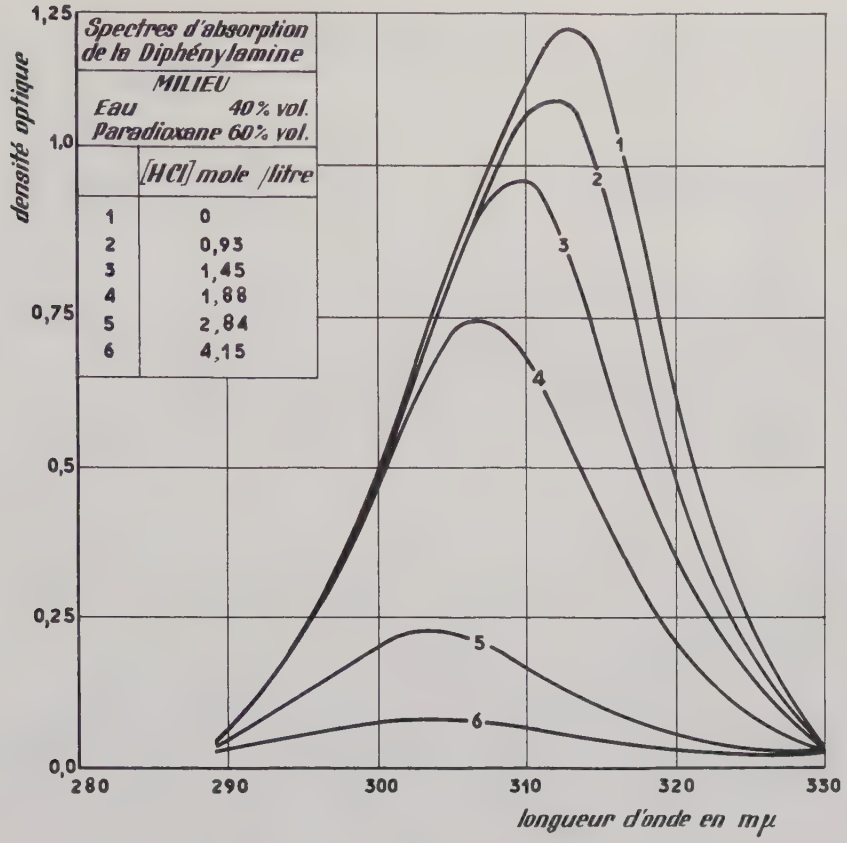


Fig. 1.

La figure 2 illustre cette application de la loi de Beer et donne les résultats obtenus dans l'eau et le mélange eau-paradioxane 66-34 % en volume pour la paranitroaniline, en prenant toutes les précautions qui viennent d'être décrites. On voit d'après cette figure qu'à concentration d'acide égale et pour une même concentration d'indicateur l'absorption est plus élevée dans le mélange eau-paradioxane que dans l'eau, c'est-à-dire que la fonction d'acidité H_0 est plus faible dans l'eau, la forme colorée de l'indicateur étant ici la forme neutre.

On sait par ailleurs (2) que la température a peu d'influence sur la fonction d'acidité et on n'a pas recherché une grande précision dans ce domaine. Les essais ont été effectués à température ambiante, soit 22 ± 1°C.

1. 12 - Réactifs

Six indicateurs colorés ont été utilisés pour la mesure de H_0 dans ces différents milieux. Les valeurs de pK sont celles répertoriées par Paul et Long (2) et données dans le tableau I.

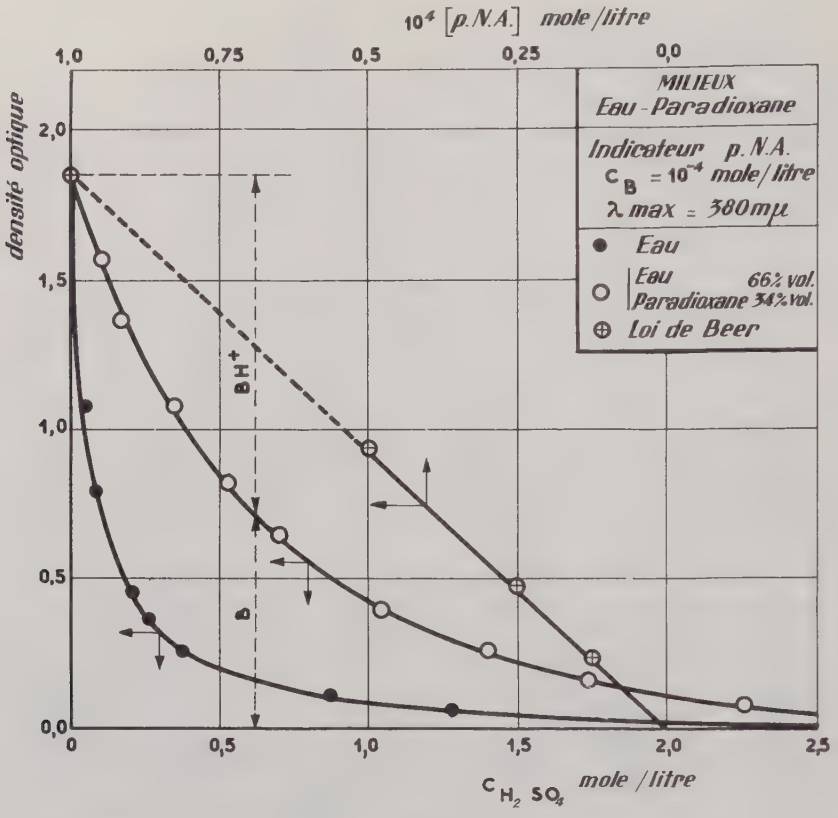


Fig. 2.

Tableau I

Valeurs des p_K des indicateurs

Indicateur	Abréviation	pK
2,4 dichloroaniline	2,4 Cl. A.	+ 2,00
paranitroaniline	p. N. A.	+ 0,99
diphénylamine	D. P. A.	+ 0,78
paranaphtolbenzéine	p. N. B.	+ 0,41
orthonitroaniline	o. N. A.	- 0,29
4 chloro-2 nitroaniline	4 Cl. 2 N. A.	- 1,03

Tous ces indicateurs ont été recristallisés deux ou trois fois dans l'alcool ou dans un mélange eau-alcool.

Le paradioxane utilisé est purifié par une méthode classique (29) ; il est traité à reflux sur sodium pendant dix heures environ, puis distillé. Il est redistillé sur sodium au moment de l'emploi, pour éliminer toutes traces d'eau.

L'acide acétique est obtenu anhydre par distillation azéotropique avec du benzène (12). Il est conservé sous une garde de chlorure de calcium anhydre. Des dosages de traces d'eau par la méthode Karl Fischer montrent que la teneur en cette dernière reste inférieure à $1,5 . 10^{-2}$ mole/l (soit 0,03 % en volume).

1.13 - Préparation des solvants et des solutions

Pour préparer les solvants eau-paradioxane et eau-acide acétique en proportions volumétriques données, on opère en fait par pesée, pour plus de précision.

Pour obtenir les solutions d'acides chlorhydrique et perchlorique, une quantité appropriée de leurs solutions aqueuses concentrées est ajoutée à ces différents solvants. Après avoir déterminé, par un dosage préalable , la quantité d'eau introduite par cette opération, le pourcentage en volume de dioxane ou d'acide acétique est ajusté par une addition de l'un ou l'autre de ces deux produits en quantité telle que le rapport eau-dioxane ou eau-acide acétique ait la valeur désirée, quelle que soit la concentration en acide fort. Pour la mise en œuvre des mêmes acides forts dans l'acide acétique anhydre, on compense l'eau introduite en ajoutant de l'anhydride acétique en quantité calculée d'après la teneur en eau de l'acide et en le laissant s'hydrolyser pendant une journée. La préparation des solutions d'acide sulfurique ne présente pas ces difficultés, puisqu'on utilise l'acide sulfurique à 100 % que l'on prépare par distillation d'anhydride dans une solution aqueuse, en contrôlant le résultat par le point de cristallisation (+ 10°4 pour l'acide à 100 %). La concentration de l'acide minéral fort est vérifiée par dosage alcalimétrique ou, dans le cas des solutions dans l'acide acétique anhydre, par dosage conductimétrique (30).

Pour ce dosage conductimétrique, et dans le cas des acides sulfurique et perchlorique en solution acétique anhydre, on utilise des solutions d'acétate de sodium dans l'acide acétique. Le titre de celles-ci est déterminé par pesée d'une certaine quantité d'acétate préalablement déshydraté par fusion. Dans le cas de l'acide chlorhydrique, on ne peut utiliser l'acétate de sodium qui donne un point équivalent de dosage peu précis ; par contre, avec l'acétate de triéthylammonium, on obtient des résultats très satisfaisants. Les solutions d'acétate de triéthylammonium sont préparées à partir de triéthylamine préalablement distillée et elles sont dosées au conductimètre par une solution acétique d'acide perchlorique.

Les figures 3 et 4 montrent les résultats obtenus pour l'acide sulfurique et pour l'acide chlorhydrique.

La concentration des indicateurs est en général calculée de manière à être approximativement 1 000 fois inférieure à celle de l'acide minéral fort mis en solution. Cette proportion n'est cependant pas respectée pour les solutions dans l'acide acétique anhydre, étant donné que l'acide fort est alors lui-même très dilué ; cependant la concentration en indicateur est encore au moins 10 fois inférieure à celle de l'acide fort dans le cas extrême de l'acide perchlorique.

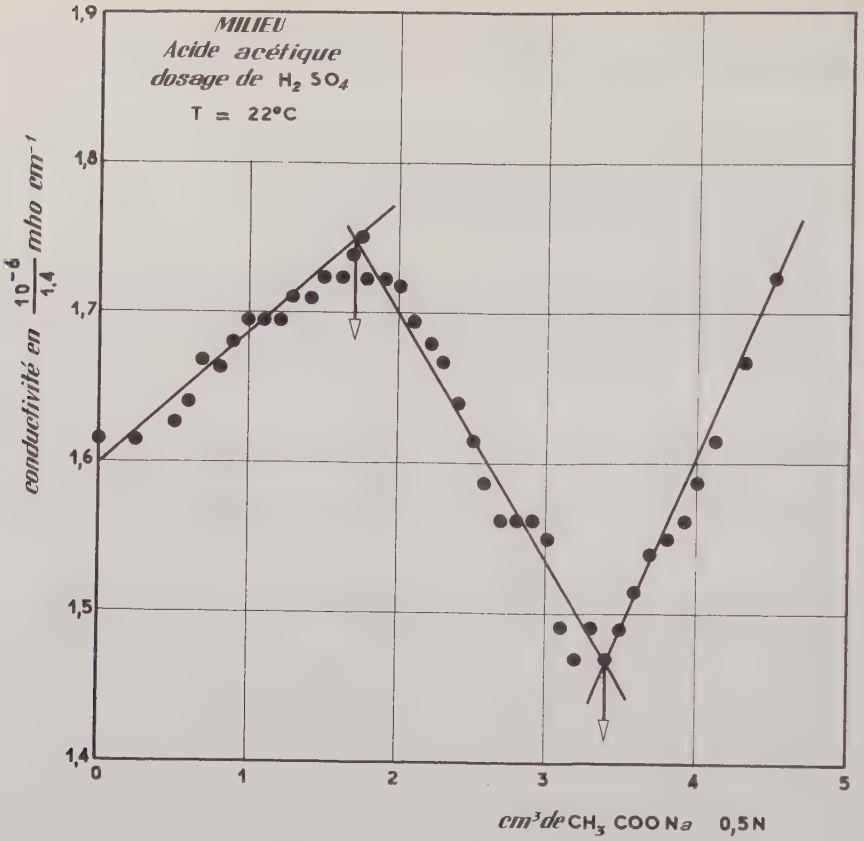

MILIEU
Acide acétique
dosage de H_2SO_4
T = 22°C
conductivité en $\frac{10^{-6}}{1,4}$ mho cm⁻¹
1,9
1,8
1,7
1,6
1,5
1,4
0
1
2
3
4
5
cm³ de CH_3COONa 0,5N

Fig. 3.

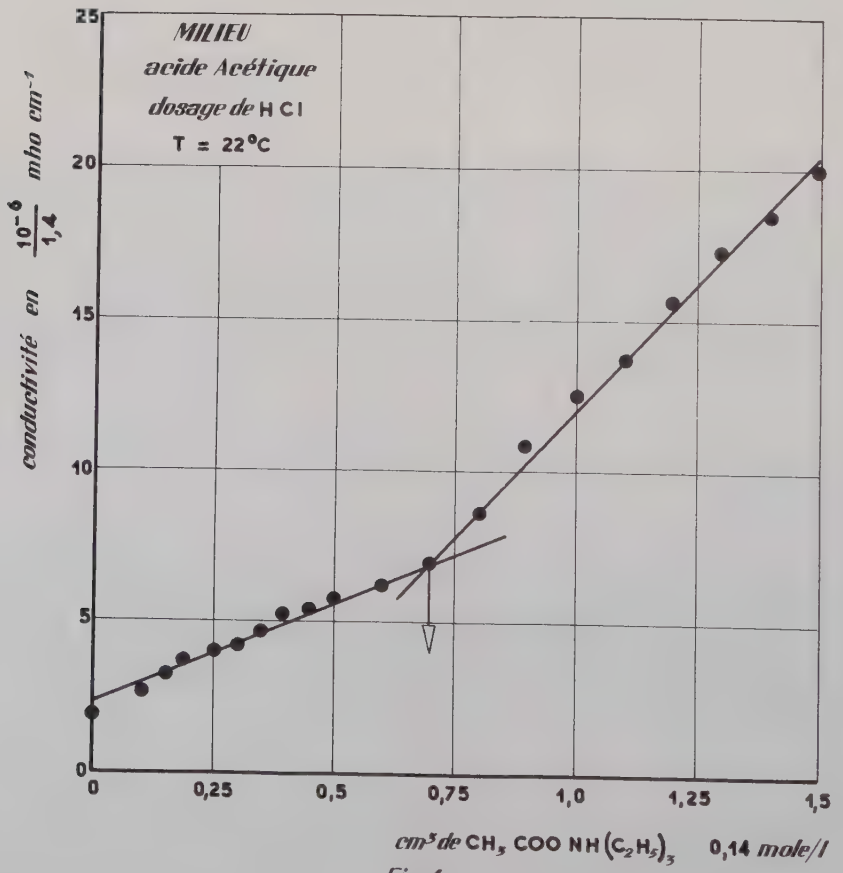

MILIEU
acide Acétique
dosage de HCl
T = 22°C
conductivité en $\frac{10^{-6}}{1,4}$ mho cm⁻¹
25
20
15
10
5
0
0
0,25
0,5
0,75
1,0
1,25
1,5
cm³ de $CH_3COONH(C_2H_5)_3$ 0,14 mole/l

Fig. 4.

1.14 - Appareils utilisés

Conductimètre Philips type GM 4249
Spectrophotomètre Unicam S.P. 500
Spectrophotomètre Jobin et Yvon type Maroc.

1.2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Bien que la fonction d'acidité soit maintenant bien connue en milieu aqueux, quelques mesures ont cependant été effectuées dans l'eau afin de contrôler la méthode expérimentale et ainsi, indirectement, la signification des résultats obtenus dans d'autres milieux.

Le tableau II présente les valeurs de H_0 mesurées pour les solutions d'acide sulfurique avec la 2,4 dichloroaniline et avec la paranitroaniline comme indicateurs, et pour les solutions d'acide chlorhydrique avec la paranitroaniline et l'orthonitroaniline.

Les valeurs de H_0 mesurées avec la paranitroaniline dans les solutions aqueuses d'acide sulfurique sont celles que l'on peut calculer à partir de la courbe de la figure 2, densité optique en fonction de la concentration en acide.

Les concentrations en indicateur C_B sont également données dans le tableau. On peut voir d'après les figures 5 et 6 que ces valeurs de H_0 sont en très bon accord avec celles de Hammett.

Tableau II

Valeurs de H_0 en milieu aqueux

Acide : H_2SO_4				Acide : HCl			
2,4 dichloroaniline $C_B = 1,2.10^{-4}$ mole/l		Paranitroaniline $C_B = 1.10^{-4}$ mole/l		Paranitroaniline $C_B = 1.10^{-4}$ mole/l		Orthonitroaniline $C_B = 3.10^{-4}$ mole/l	
$[H_2SO_4]$ mole/l	H_0	$[H_2SO_4]$ mole/l	H_0	[HCl] mole/l	H_0	[HCl] mole /l	H_0
0,032	+ 1,33	0,046	+ 1,14	0,10	+ 0,99	0,93	- 0,14
0,088	+ 0,81	0,093	+ 0,85	0,28	+ 0,54	1,46	- 0,43
		0,21	+ 0,50	0,53	+ 0,17	1,84	- 0,67
		0,26	+ 0,40	0,76	- 0,03	2,82	- 1,02
		0,39	+ 0,20	1,43	- 0,35	3,05	- 1,14
		0,61	- 0,025	1,99	- 0,58	4,10	- 1,47
		0,87	- 0,22			5,47	- 2,04
		1,28	- 0,47				

1.21 - Milieux eau-paradioxane

La fonction d'acidité dans ces milieux n'est mentionnée dans la littérature que dans le cas de l'acide perchlorique (11). La présente étude a donc surtout porté sur la

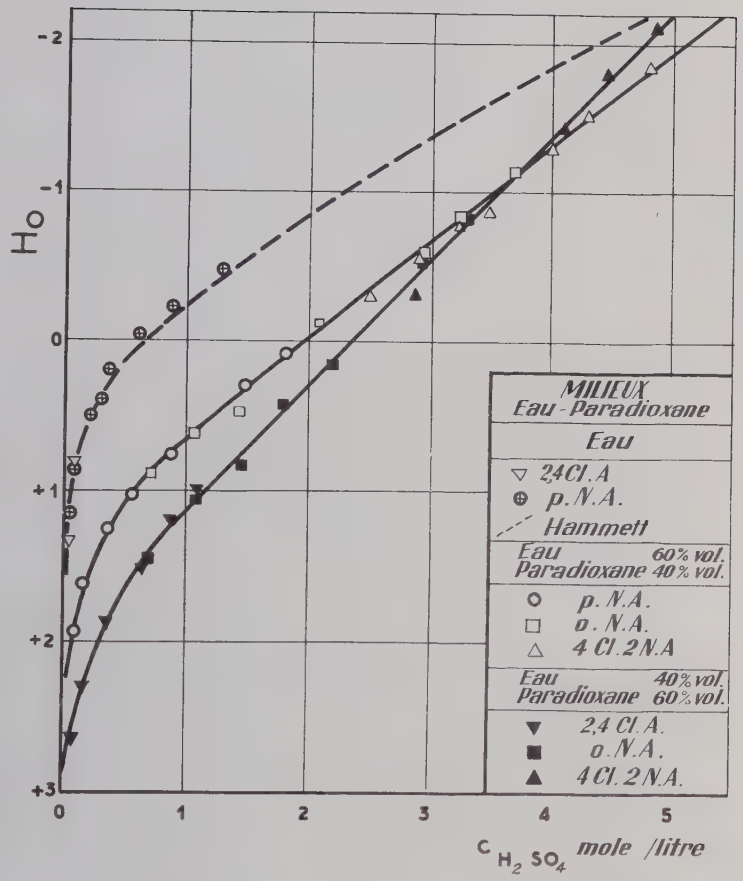

Ho
-2
-1
0
+1
+2
+3
0
1
2
3
4
5
$C_{H_2SO_4}$ mole /litre
MILIEUX
Eau - Paradioxane
Eau
2,4Cl.A
p.N.A.
Hammett
Eau 60% vol.
Paradioxane 40% vol.
p.N.A.
o.N.A.
4 Cl.2N.A
Eau 40% vol.
Paradioxane 60% vol.
2,4 Cl.A.
o.N.A.
4 Cl.2N.A.

Fig.5.

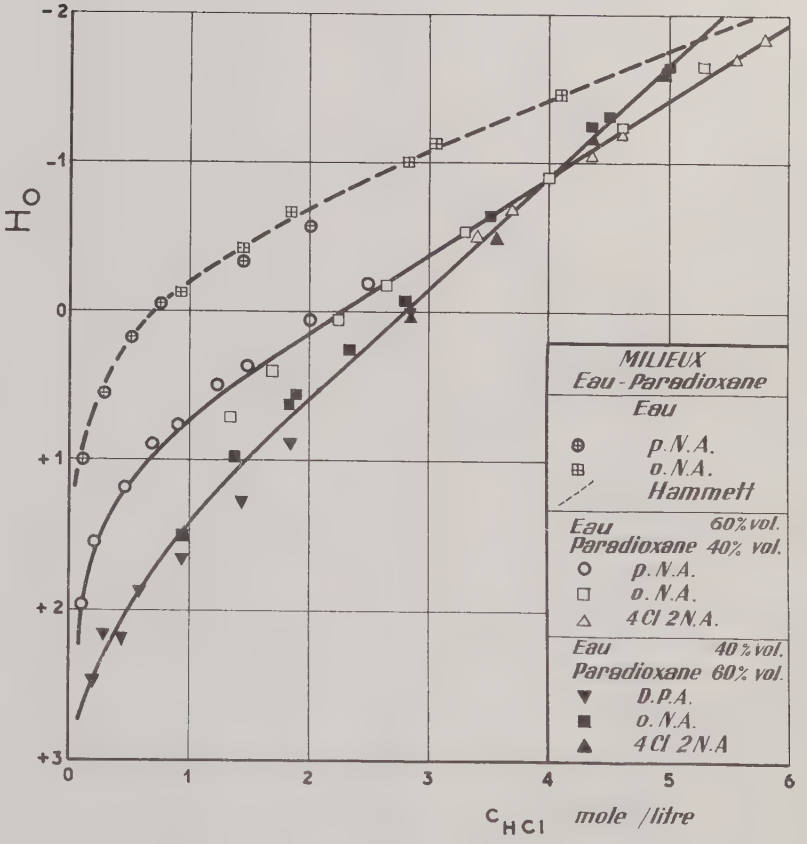

Ho
-2
-1
0
+1
+2
+3
0
1
2
3
4
5
6
C_{HCl} mole /litre
MILIEUX
Eau - Paradioxane
Eau
p.N.A.
o.N.A.
Hammett
Eau 60% vol.
Paradioxane 40% vol.
p.N.A.
o.N.A.
4Cl 2N.A.
Eau 40% vol.
Paradioxane 60% vol.
D.P.A.
o.N.A.
4Cl 2N.A

Fig.6.

mesure de H_0 pour les acides sulfurique et chlorhydrique ; mais afin de vérifier l'homogénéité des résultats quelques mesures avec l'acide perchlorique ont également été effectuées. Les tableaux III et IV présentent les résultats relatifs aux solutions d'acide sulfurique dans les deux milieux eau-paradioxane à 40 et 60 % en volume de ce dernier. Les trois colorants paranitroaniline, orthonitroaniline et 4 chloro-2-nitroaniline ont été utilisés pour le milieu à 40 % en volume de paradioxane. Dans le milieu à 60 % en volume de paradioxane, la 2,4 dichloroaniline a remplacé la paranitroaniline qui donne des valeurs peu reproductibles dans ce milieu.

Tableau III

Valeurs de H_0 pour le mélange eau-paradioxane (60-40)

Acide : $H_2 SO_4$

Paranitroaniline $C_B = 0,87.10^{-4}$ mole/l		Orthonitroaniline $C_B = 3.10^{-4}$ mole/l		4 Chloro-2-nitroaniline $C_B = 2,8 . 10^{-4}$ mole/l	
$[H_2 SO_4]$ mole/l	H_0	$[H_2 SO_4]$ mole /l	H_0	$[H_2 SO_4]$ mole /l	H_0
0,10	+ 1,93	0,72	+ 0,87	2,50	- 0,30
0,18	+ 1,62	1,07	+ 0,61	2,90	- 0,56
0,36	+ 1,25	1,44	+ 0,45	3,25	- 0,79
0,59	+ 1,02	1,83	+ 0,09	3,70	- 1,09
0,88	+ 0,75	2,19	- 0,13	4,0	- 1,29
1,47	+ 0,30	2,95	- 0,60	4,30	- 1,51
		3,25	- 0,85	4,82	- 1,84
		3,7	- 1,15		

Notons que l'on peut également, à partir des résultats présentés dans la figure 2, calculer les valeurs de H_0 pour le mélange eau-paradioxane 66-34 % en volume, pour des concentrations en acide sulfurique comprises entre 0 et 2,5 mole par litre. Ce mélange n'a cependant pas été étudié plus en détail dans la suite.

Les tableaux V et VI donnent, pour quelques concentrations en acide chlorhydrique, la valeur correspondante de la fonction d'acidité dans les deux milieux eau-paradioxane . Pour le solvant à 40 % en volume de paradioxane, on a utilisé les mêmes indicateurs que pour les mesures avec l'acide sulfurique.

Dans le solvant à 60 % en volume de paradioxane, la paranitroaniline a été remplacée par la diphénylamine.

Les figures 5 et 6 donnent pour les acides sulfurique et chlorhydrique respectivement l'allure des courbes de H_0 en fonction de la concentration en acide dans ces deux milieux, comparés à l'eau.

Les mesures de H_0 avec l'acide perchlorique ont été effectuées dans le milieu à 60 % en volume de paradioxane avec la 4 chloro-2-nitroaniline comme indicateur coloré en concentration de $2,3 . 10^{-4}$ mole/l.

Tableau IV

Valeurs de H_0 pour le mélange eau-paradioxane (40-60)

Acide : $H_2 SO_4$

2,4 Dichloroaniline C_B = 1,3 . 10^{-4} mole/l		Orthonitroaniline C_B = 2,3.10^{-4} mole/l		4 Chloro-2-nitroaniline C_B = 2,3.10^{-4} mole/l	
$[H_2 SO_4]$ mole/l	H_0	$[H_2 SO_4]$ mole /l	H_0	$[H_2 SO_4]$ mole /l	H_0
0,085	+ 2,63	0,70	+ 1,44	2,88	- 0,31
0,18	+ 2,29	1,08	+ 1,05	3,48	- 0,86
0,36	+ 1,86	1,45	+ 0,82	4,10	- 1,43
0,64	+ 1,48	1,80	+ 0,42	4,45	- 1,79
0,88	+ 1,19	2,20	+ 0,14	4,85	- 2,09
1,11	+ 0,99	2,93	- 0,53		
		3,30	- 0,84		

Pour les deux concentrations en acide perchlorique 2,5 et 3,6 mole /litre, les valeurs de H_0 sont respectivement : - 0,63 et - 1,58, résultats qui recoupent ceux de Bunton et collaborateurs (11) (-0,68 et -1,55).

Tableau V

Valeurs de H_0 pour le mélange eau-paradioxane (60-40)

Acide : HCl

Paranitroaniline C_B = 0,95. 10^{-4} mole/l		Orthonitroaniline C_B = 3. 10^{-4} mole/l		4 Chloro-2-nitroaniline C_B = 3,3 . 10^{-4} mole/l	
[HCl] mole /l	H_0	[HCl] mole /l	H_0	[HCl] mole /l	H_0
0,12	+ 1,98	1,36	+ 0,70	3,40	- 0,48
0,23	+ 1,54	1,71	+ 0,40	3,70	- 0,68
0,48	+ 1,18	2,24	+ 0,05	4,35	- 1,03
0,71	+ 0,90	2,64	- 0,18	4,60	- 1,19
0,91	+ 0,77	3,31	- 0,55	5,56	- 1,70
1,25	+ 0,50	3,99	- 0,91	5,78	- 1,82
1,49	+ 0,35	4,60	- 1,25		
2,01	+ 0,06	5,29	- 1,66		
2,50	- 0,18				

Tableau VI

Valeurs de H_0 pour le mélange eau-paradioxane (40-60)

Acide : HCl

Diphénylamine $C_B = 4,1 \cdot 10^{-4}$ mole/l		Orthonitroaniline $C_B = 3. 10^{-4}$ mole/l		4 Chloro-2-nitroaniline $C_B = 2,4 \cdot 10^{-4}$ mole/l	
[H Cl] mole /l	H_0	[H Cl] mole /l	H_0	[H Cl] mole /l	H_0
0,19	+ 2,46	0,95	+ 1,49	2,84	+ 0,03
0,30	+ 2,16	1,40	+ 0,96	3,56	- 0,49
0,44	+ 2,20	1,85	+ 0,62	4,36	- 1,15
0,58	+ 1,87	1,91	+ 0,55	4,95	- 1,61
0,93	+ 1,65	2,34	+ 0,25		
1,45	+ 1,27	2,80	- 0,08		
1,85	+ 0,88	3,18	- 0,33		
2,84	0,00	3,52	- 0,63		
		4,36	- 1,25		
		4,50	- 1,33		
		5 0	- 1,66		

1.22 - Milieux eau - acide acétique

Les variations de H_0 ont été étudiées en fonction de la concentration d'acides perchlorique et sulfurique dans le mélange eau-acide acétique à 80 % en volume d'acide acétique. Pour les solutions d'acide sulfurique les mesures ont été effectuées avec l'orthonitroaniline et la 4 chloro-2-nitroaniline. Dans le cas des solutions d'acide perchlorique, seule la 4 chloro-2-nitroaniline a été utilisée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau VII.

Les deux courbes relatives aux acides perchlorique et sulfurique sont représentées dans la figure 7. On a tracé également la courbe de H_0 dans l'eau afin de permettre la comparaison entre les deux milieux.

1.23 - Milieu acide acétique anhydre

Bien que H_0 ait déjà fait l'objet de beaucoup de déterminations dans l'acide acétique anhydre, la valeur des résultats et même la signification de la fonction d'acidité ont été mises en doute du fait que dans un tel milieu l'ionisation ne s'accompagne pas obligatoirement de la dissociation et donne lieu à la formation de paires d'ions. Sans préjuger de la signification réelle des résultats, il est cependant utile d'examiner les mesures expérimentales de la même façon que dans les milieux aqueux, c'est-à-dire sous la forme de la fonction d'acidité.

On a étudié particulièrement un domaine de concentrations en acide fort assez peu exploré puisque celles-ci se placent entre 10^{-5} et 10^{-2} mole par litre selon l'acide fort.

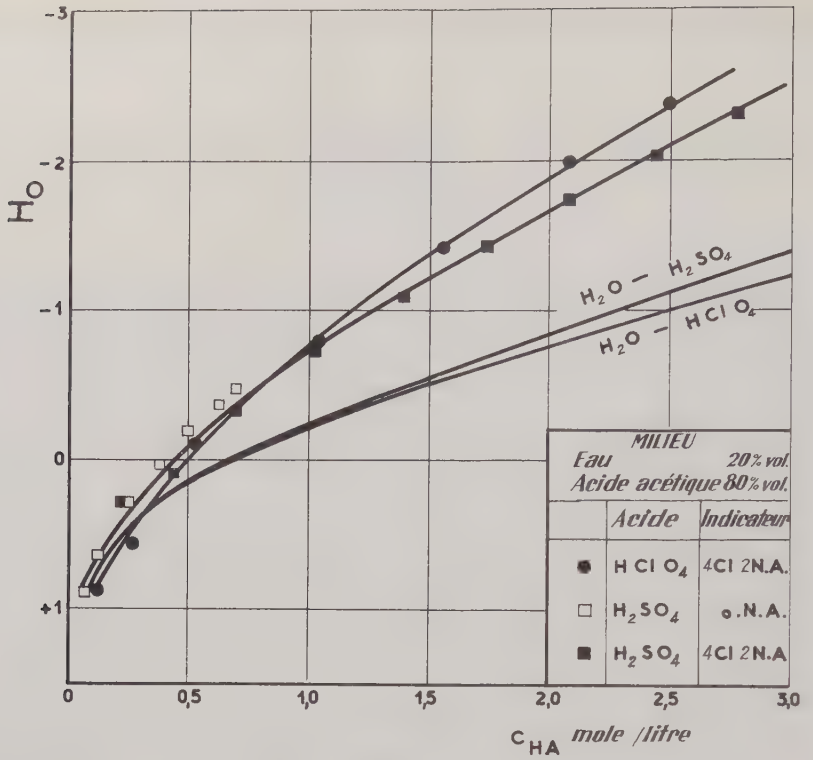

-3
-2
-1
0
+1
H_0
0
0,5
1,0
1,5
2,0
2,5
3,0
C_{HA} mole /litre
$H_2O - H_2SO_4$
$H_2O - HClO_4$
MILIEU
Eau 20% vol.
Acide acétique 80% vol.
Acide
Indicateur
$HClO_4$ 4Cl 2N.A.
H_2SO_4 o.N.A.
H_2SO_4 4Cl 2N.A

Fig.7.

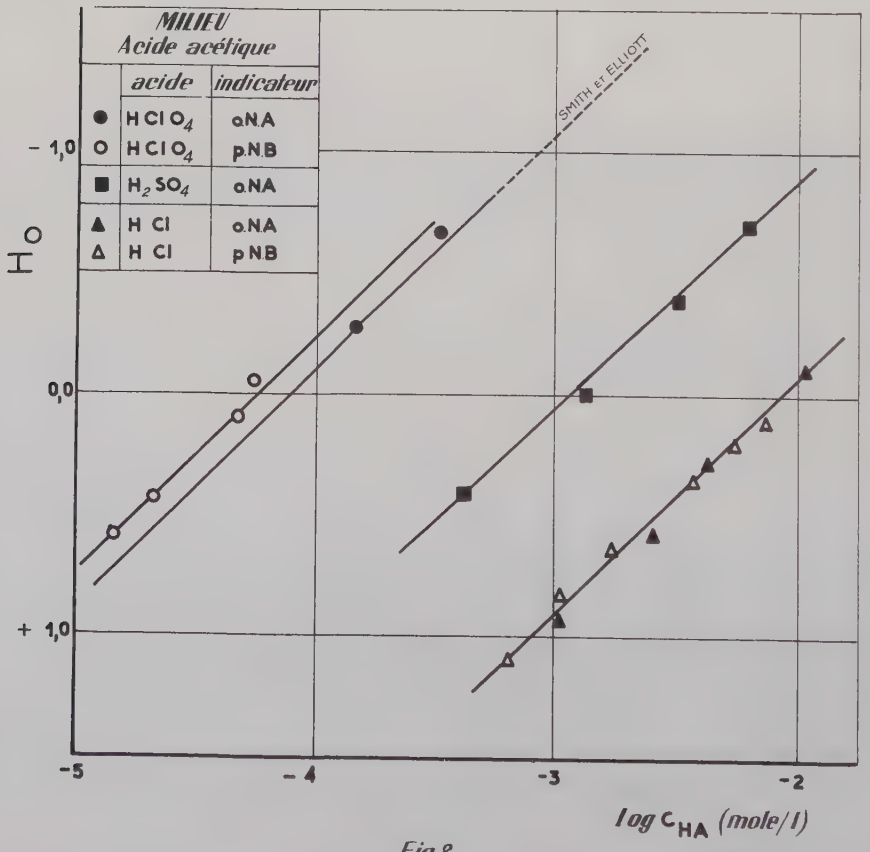

MILIEU
Acide acétique
acide
indicateur
$HClO_4$ o.N.A
$HClO_4$ p.N.B
H_2SO_4 o.N.A
H Cl o.N.A
H Cl p.N.B
SMITH ET ELLIOTT
H_0
- 1,0
0,0
+ 1,0
-5
- 4
-3
-2
log C_{HA} (mole/l)

Fig.8.

Tableau VII

Valeurs de H_0 pour le mélange eau-acide acétique (20-80)

Acide H ClO_4		Acide H_2SO_4			
4 Chloro-2-nitroaniline		Orthonitroaniline		4 Chloro-2-nitroaniline	
[H ClO_4] mole /l	H_0	[H_2SO_4] mole/l	H_0	[H_2SO_4] mole /l	H_0
0,10	+ 0,87	0,07	+ 0,88	0,22	+ 0,27
0,26	+ 0,56	0,12	+ 0,63	0,43	+ 0,08
0,52	- 0,07	0,25	+ 0,27	0,69	- 0,34
1,04	- 0,81	0,38	+ 0,02	1,03	- 0,75
1,56	- 1,42	0,50	- 0,20	1,39	- 1,1
2,08	- 1,98	0,63	- 0,38	1,74	- 1,44
2,49	- 2,38	0,70	- 0,48	2,08	- 1,74
				2,44	- 2,04
				2,78	- 2,30

Les colorants utilisés sont la paranaphtolbenzéine et l'orthonitroaniline. Les résultats sont rassemblés dans le tableau VIII et représentés par la figure 8 qui met en évidence des différences considérables dans la valeur de H_0 , pour une même concentration d'acide, assez remarquables pour de telles dilutions.

En ce qui concerne l'acide perchlorique, on note que la concordance des résultats obtenus en employant la paranaphtolbenzéine et l'orthonitroaniline comme indicateurs colorés est médiocre. Cependant les valeurs trouvées avec l'orthonitroaniline se placent exactement dans la ligne de celles proposées par Lemaire et Lucas (17), extrapolées vers les faibles concentrations en acide et, sans pouvoir exclure totalement une erreur systématique, on peut y voir un léger effet spécifique de la nature de ceux qui apparaîtront plus clairement dans les résultats cinétiques présentés plus loin. D'un autre côté le pK de la paranaphtolbenzéine + 0,41 a été déterminé dans l'acide acétique à 0,12 % d'eau (19) précisément par comparaison avec l'orthonitroaniline, de façon à assurer l'homogénéité des résultats. En opérant de la même façon, on serait amené à proposer pour le même pK la valeur + 0,56 déterminée dans l'acide acétique anhydre. Dans l'incertitude, on utilisera simultanément dans la suite les deux systèmes de valeurs.

1.3 - DISCUSSION DES RESULTATS

On a vu à propos de la mesure expérimentale de H_0 que le milieu de référence est l'eau pure, quel que soit le milieu dans lequel on mesure la fonction d'acidité, et que, par conséquent, les valeurs de celle-ci constituent un ensemble homogène. Ceci suppose cependant qu'elle soit définie et on a indiqué également que tel n'était pas forcément le cas lorsque l'on considère des milieux de basse constante diélectrique comme l'acide acétique.

Tableau VIII

Valeurs de H_0 dans l'acide acétique anhydre

Acide : $HClO_4$			Acide : HCl			Acide : H_2SO_4	
	H_0			H_0			H_0
10^5 [$HClO_4$] mole /l	[p. N. B.] = 5,05. 10^{-6} mole/l	[o. N. A.] = 4,4. 10^{-5} mole/l	10^3 [HCl] mole /l	[p. N. B.] = 1,01. 10^{-5} mole/l	[o. N. A.] = 4,4. 10^{-5} mole/l	10^3 [H_2SO_4] mole /l	[o. N. A.] = 2,96. 10^{-5} mole/l
1,41	+ 0,58		1,02		+ 0,94	0,41	+ 0,41
2,06	+ 0,42		1,06	+ 0,85		1,27	- 0,01
4,65	+ 0,09		1,70	+ 0,65		3,19	- 0,39
5,55	- 0,04		2,46		+ 0,58	6,26	- 0,70
14,8		- 0,28	3,72	+ 0,36			
32,4		- 0,66	4,26		+ 0,28		
			5,41	+ 0,20			
			7,35	+ 0,11			
			10,70		- 0,11		

Comme on l'a également indiqué plus haut, la fonction d'acidité H_0 définie par :

$$H_0 = \log a_{H^+} \cdot \frac{f_B}{f_{BH^+}} = p K_{BH^+} - \log \frac{[BH^+]}{[B]} \qquad [10]$$

n'a de signification générale que si elle prend la même valeur quel que soit l'indicateur utilisé, c'est-à-dire que le rapport des coefficients d'activité f_B/f_{BH^+} de la base et de son acide conjugué ne dépend pas de la nature de cette base. Si B, C ... sont différents indicateurs colorés, on doit donc avoir :

$$\frac{f_B}{f_{BH^+}} = \frac{f_C}{f_{CH^+}} = \cdots \qquad [11]$$

Si l'on considère le dernier membre de la double égalité [10], on voit que, d'une manière équivalente, cette condition sera réalisée si on peut écrire, pour chaque couple d'indicateurs B, C, une équation telle que :

$$p K_{BH^+} - p K_{CH^+} = \log \frac{[BH^+]}{[B]} - \log \frac{[CH^+]}{[C]} \qquad [12]$$

Cette expression est directement vérifiable pourvu que les indicateurs soient suffisamment basiques pour qu'on puisse mesurer leur p K dans l'eau.

C'est ce qui a été fait pour les premiers termes de la série d'indicateurs utilisés et c'est ce qu'on peut admettre pour les termes suivants : les p K sont ainsi déterminés de proche en proche et cette manière de faire est justifiée par la cohérence interne des résultats obtenus soit dans la mesure de H_0, soit dans les corrélations cinétiques qui l'impliquent, en particulier lorsqu'on opère en solution aqueuse.

Les résultats obtenus dans les milieux eau-paradioxane à 40 et 60 % en volume de ce dernier montrent que la relation [11]est également respectée dans ce cas et que la fonction H_0 garde toute sa validité.

Dans le mélange eau-acide acétique 20-80 % en volume, la question se présente d'une manière différente. La figure 7 montre que la concordance des valeurs de H_0 est médiocre dans la zone de recouvrement de l'orthonitroaniline et de la 4 chloro-2-nitroaniline, et on peut penser que ceci risque d'apparaître plus nettement encore dans l'acide acétique anhydre. C'est ce que signale la littérature (14) pour l'acide sulfurique en présence de différents indicateurs de la série habituelle.

Dans les résultats donnés ci-dessus et relatifs à l'acide acétique anhydre, aucun écart significatif n'apparaît entre les indicateurs utilisés dans le cas de l'acide chlorhydrique et il est possible qu'il faille attribuer cet accord au mode de détermination du p K de la paranaphtolbenzéine. Le fait que, pour l'acide perchlorique, la paranaphtolbenzéine et l'orthonitroaniline donnent des résultats un peu discordants conduit à penser que l'on se trouve en présence d'effets spécifiques liés à la fois à la nature de l'acide et à celle de l'indicateur. Dans ces conditions, l'égalité des rapports de coefficients d'activité ne serait plus uniformément respectée quel que soit l'acide fort en solution dans l'acide acétique.

Par ailleurs, on a vu également que, même à très faible concentration, les divers acides conduisent à des valeurs de H_0 très notablement différentes. Ce comportement semble indiquer que l'on n'a plus affaire à des processus de dissociation franche, tels que ceux qui se manifestent dans l'eau, mais à la formation de complexes ionisés et, pour la plus grande part, non dissociés. On peut s'attendre dans ces conditions à ce que la valeur des rapports $[BH^+] / [B]$ dépende à la fois de l'acide et de la base utilisée.

L'équilibre préalable rapide et peu avancé, du type :

$$R + H^+ \rightleftarrows RH^+$$

qui intervient très souvent dans le mécanisme des réactions dont la vitesse suit H_0 est identique à celui que donnent les indicateurs et il est modifié pour les mêmes raisons dans l'acide acétique. La dépendance du rapport $[BH^+] / [B]$ vis-à-vis de l'acide et de la nature de la base B doit alors se traduire par des effets spécifiques de l'acide, même en rapportant la constante de vitesse à H_0. Les mesures cinétiques portant sur la dépolymérisation, en milieu acide, du trioxane et du paraldéhyde doivent permettre de vérifier cette conclusion.

2. CINETIQUE DE LA DEPOLYMERISATION DU TRIOXANE ET DU PARALDEHYDE EN MILIEU ACIDE

Pour préciser dans quelle mesure la fonction d'acidité est utilisable pour l'interprétation des résultats cinétiques dans les solvants autres que l'eau, on s'est adressé, comme on l'a déjà indiqué, à la dépolymérisation du trioxane. Ce dernier peut en effet être obtenu facilement pur et il est soluble dans un grand nombre de solvants aqueux et non aqueux. En outre, la réaction est facile à suivre par les méthodes explicitées ci-dessous.

Le trioxane cependant réagit trop lentement dans l'acide acétique anhydre, aux concentrations d'acide fort utilisées, et on l'a remplacé, dans ce cas, par le paraldéhyde qui se dépolymérise de la même manière mais avec une vitesse plus grande.

Les solvants et les acides forts sont les mêmes que ceux qu'on a choisis pour la mesure de la fonction d'acidité. Les concentrations d'acides se situent dans le domaine étudié pour H_0.

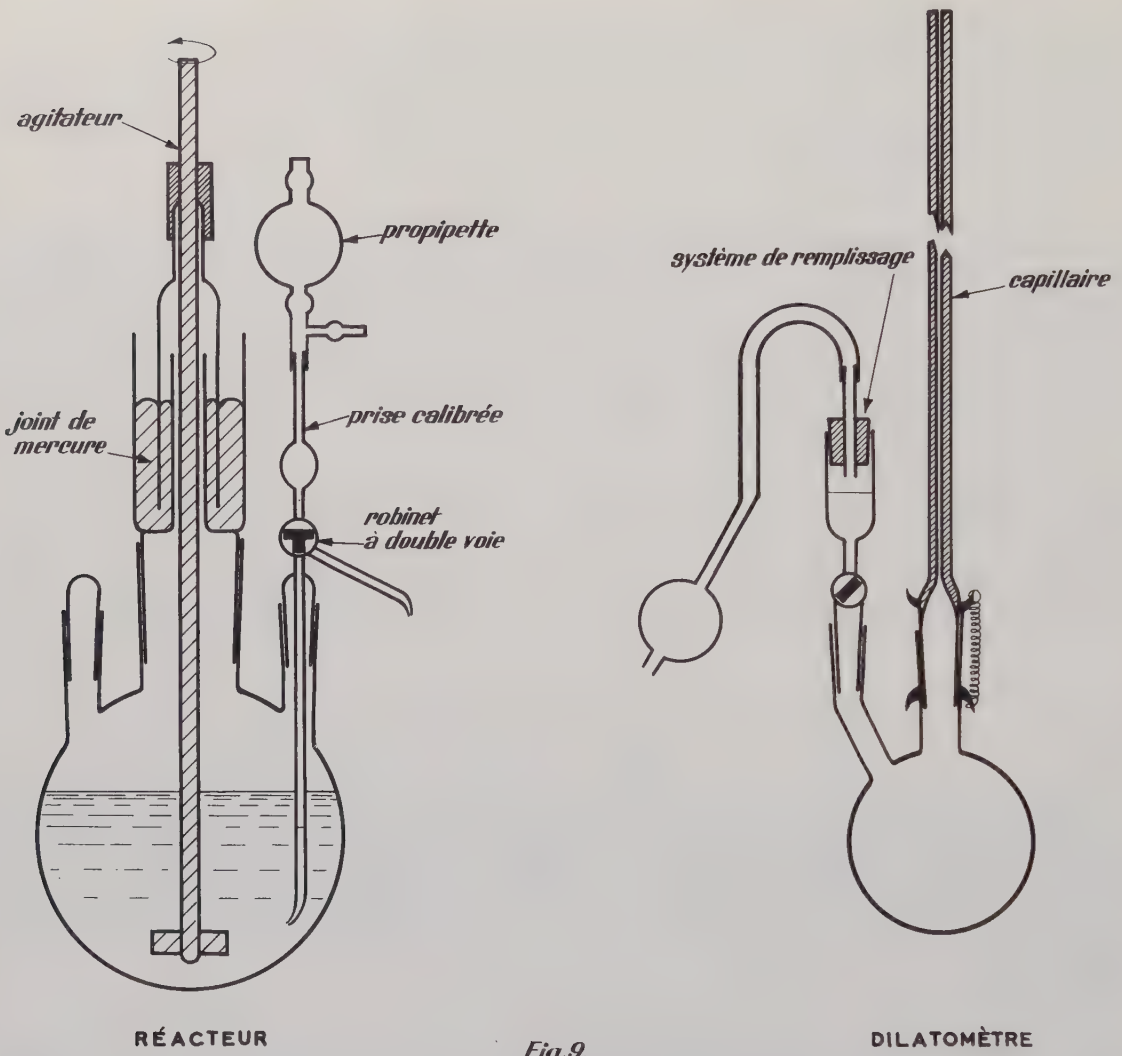


Fig.9.

2.1 - METHODES EXPERIMENTALES

2.11 - Réactifs et solvants

Tous les réactifs utilisés sont "purs pour analyse". Les solvants ont subi le traitement décrit à propos de la mesure de H_0 et les solutions d'acides minéraux ont été préparées de la même manière.

2.12 - Appareils utilisés et mode opératoire

La réaction est effectuée en général dans un ballon plongé dans un bain thermostatique dont la température est réglée à 0,1°C près.

L'appareil comprend un agitateur pour l'homogénéisation des concentrations et de la température et il est équipé d'un dispositif de prise. Il est représenté sur la figure 9.

Dans certains cas, lorsqu'on a fait appel comme Paul (31) à la dilatométrie pour suivre la réaction, la régulation de température a été faite à ± 0,05 °C. Le dilatomètre se compose d'un réservoir de 150 cm^3 surmonté d'un tube capillaire isolé thermiquement et de diamètre connu, généralement 0,8 mm. Le remplissage du réservoir est effectué par une tubulure latérale munie d'un robinet. Une poire en caoutchouc permet d'ajuster le niveau du liquide dans le capillaire (figure 9).

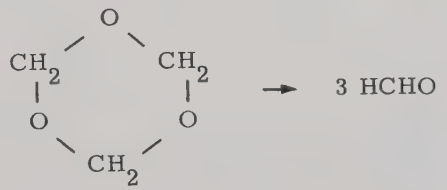
Dans tous les cas, on procède au mélange préalable du solvant et de l'acide ; la concentration de ce dernier, déterminée par pesée, est contrôlée par dosage alcalimétrique ou, dans le cas de l'acide acétique anhydre, par le dosage conductimétrique déjà décrit. On laisse s'établir l'équilibre de température avec le bain thermostatique et on introduit le réactif qu'au dernier moment, en concentration variant, selon les cas, de 0,03 à 0,3 mole/litre. L'instant initial est ainsi connu avec une bonne précision lorsqu'on opère par prises.

En dilatométrie, on est obligé, après l'introduction du réactif, de dégazer la solution en la mettant sous vide pendant une à deux minutes. Ceci apporte une certaine imprécision sur le temps initial.

2.13 - Méthodes utilisées pour suivre la réaction

a) Dosage du formol

La réaction s'écrit dans le cas du trioxane :



A intervalles de temps convenables on dose le formol par la méthode au sulfite de sodium.

Pour la réaction analogue avec le paraldéhyde, on dose l'acétaldéhyde par la méthode iodométrique de Friedemann (32) : après neutralisation par de la soude d'une certaine quantité de la solution, on y ajoute un excès de bisulfite de sodium. Le flacon de dosage est ensuite bouché et on laisse reposer le tout un quart d'heure. On élimine alors l'excès de bisulfite tout d'abord par une solution d'iode N/10 puis par une solution N/30. On ajoute ensuite un excès de bicarbonate de sodium pour détruire le complexe acétaldéhyde-bisulfite. On dose enfin ce bisulfite par une solution d'iode N/30.

b) Dilatométrie

On se base sur la diminution de volume dont s'accompagne la réaction de

dépolymérisation du trioxane. Les valeurs de cette diminution de volume constatée et mesurée en dilatométrie ont pu être recoupées par des mesures de densité effectuées en début et en fin d'expérience.

Le dilatomètre étant placé dans le bain thermostatique, on ajuste le niveau de la solution dans le capillaire à une hauteur z_0 convenable et à intervalles de temps choisis on note le niveau : z_t .

Pour déterminer la constante de vitesse à partir de ces données, on utilise la méthode classique qui suppose que le volume de la solution varie linéairement avec l'avancement de la réaction. Pour mémoire, rappelons que, si v_T et v_F sont les volumes moléculaires du trioxane et du formol en solution et si N_0, N_t et N_∞ représentent le nombre de moles de trioxane présentes aux temps 0, t et ∞, on peut écrire pour le volume V_t de solution à l'instant t :

$$V_t = V_s + N_t\ v_T + 3\ (N_0 - N_t)\ v_F$$

où V_S est le volume de solvant. On en tire, en écrivant de la même façon V_0 et V_∞ :

$$V_t - V_\infty = N_t\ (v_T - 3\ v_F)$$

$$V_0 - V_\infty = N_0\ (v_T - 3\ v_F)$$

ou encore :

$$\frac{V_0 - V_\infty}{V_t - V_\infty} = \frac{z_0 - z_\infty}{z_t - z_\infty} = \frac{N_0}{N_t}$$

Les concentrations en trioxane sont données par :

$$C_0 = \frac{N_0}{V_0} \text{ et } C_t = \frac{N_t}{V_t}$$

Les valeurs de V_0 et V_t étant très voisines, on a :

$$\frac{N_0}{N_t} = \frac{C_0}{C_t}$$

et, pour une réaction d'ordre 1 :

$$kt = 2,303 \log \frac{C_0}{C_t} = 2,303 \log \frac{z_0 - z_\infty}{z_t - z_\infty}$$

Pour déterminer la constante de vitesse k il n'est pas indispensable de connaître z_∞ ; en effet comme l'a montré Guggenheim (33) on peut calculer k à partir de l'expression suivante :

$$kt = -\ 2,303 \log\ (z_1 - z_2) + C^{te}$$

Dans cette expression z_1 est la hauteur lue au temps t ; la valeur de z_2 est obtenue graphiquement pour le temps $t + \Delta t$ sur la courbe $z = f(t)$, Δt étant une constante choisie sensiblement égale au temps de demi-réaction.

La validité de la méthode a été vérifiée en effectuant en parallèle deux séries d'essais identiques suivis les uns par dosage et les autres par dilatométrie.

2.2- RESULTATS EXPERIMENTAUX

Selon les auteurs cités plus haut, les réactions de dépolymérisation du trioxane et du paraldéhyde sont d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs et ceci a été vérifié en solution dans l'eau, par les deux méthodes déjà décrites. Le tableau IX illustre ce résultat pour le dosage et la figure 10 pour la dilatométrie.

Dans cette figure, on a utilisé la méthode classique (droite I) et la méthode de Guggenheim (droite II) ; les constantes obtenues sont identiques comme le montre le parallélisme des droites.

Tableau IX

Détermination de la constante de vitesse

T = 59 °C

(H_2SO_4) = 4,38 mole /litre - Trioxane initial a = 0,374 mole/l				
Temps en minutes	x mole de trioxane transformé	a-x mole de trioxane restant	$\log \frac{a}{a-x}$	10^3. k mn^{-1}
1,7	0,0296	0,345	0,035	47,4
3,2	0,052	0,322	0,065	46,8
4,8	0,072	0,302	0,093	44,5
9,0	0,118	0,256	0,165	41,0
14,8	0,184	0,190	0,294	45,8
17,5	0,214	0,160	0,368	48,5
25,2	0,259	0,115	0,512	46,8
32,3	0,296	0,078	0,681	48,8
48,8	0,335	0,039	0,982	46,2
74,8	0,355	0,019	1,294	40,0
* Cette valeur se retrouve dans la figure 12.				* k moyen 45,6

Il faut cependant ajouter que dans certains solvants la décomposition du trioxane n'est pas complète et qu'elle donne lieu à un équilibre. C'est le cas des solvants eau-paradioxane dans lesquels on ne met en évidence en fin de réaction que 80 à 90 % du formol introduit initialement sous forme de trioxane. C'est ainsi que pour les solutions d'acide sulfurique dans le mélange à 40 % en volume de paradioxane on n'obtient que 93 % du formol et, dans le milieu à 60 % de paradioxane, 89 %. Ce pourcentage semble varier d'ailleurs suivant la nature de l'acide fort et avec l'acide chlorhydrique par exemple, dans ce dernier milieu, on ne dose que 82 % du formol attendu.

On a éliminé l'hypothèse que ce défaut de formol en fin de réaction puisse être imputable au dosage lui-même en répétant celui-ci par d'autres méthodes (dosage à l'eau

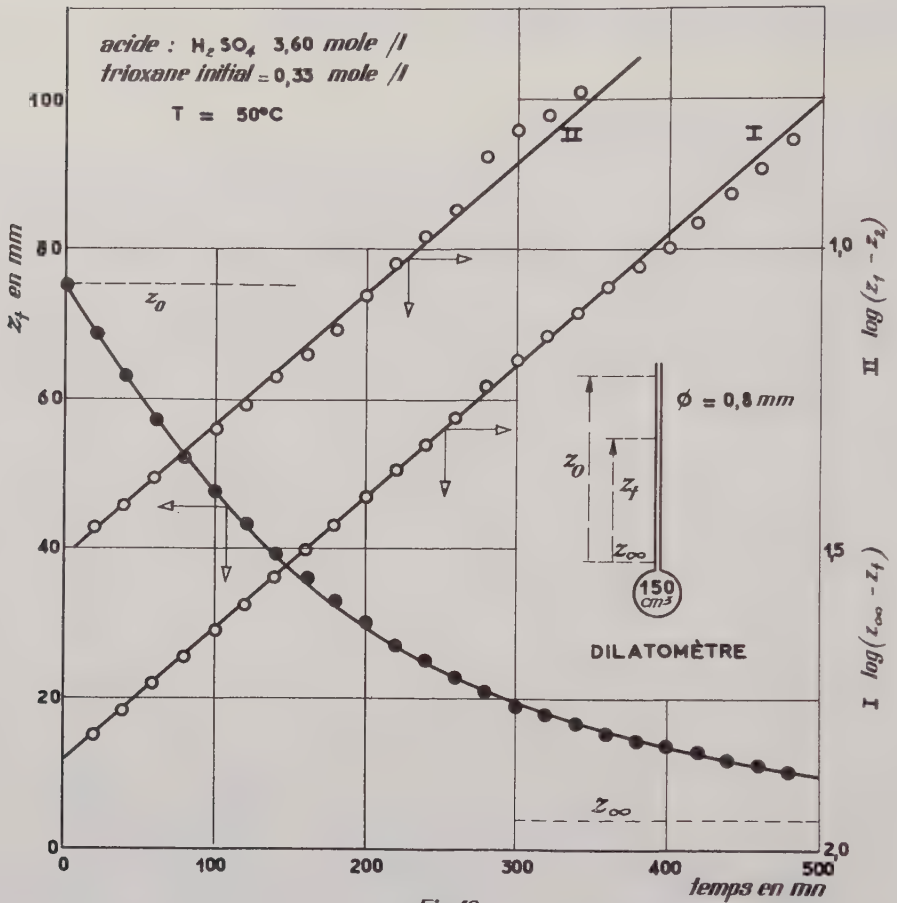


Fig. 10.

oxygénée, dosage à l'iode) qui ont donné les mêmes résultats que la méthode classique au sulfite de sodium.

L'équilibre a fait l'objet d'une étude un peu détaillée dans le paradioxane à 0,2 % en volume d'eau et on peut penser qu'il s'établit entre le trioxane et un autre trimère du formol, vraisemblablement linéaire, mais dont la nature exacte n'a pas été précisée. En effet, si x et x_e sont respectivement les concentrations de ce trimère en cours de réaction et à l'équilibre et si a est la concentration initiale en trioxane, on peut écrire tout d'abord la constante d'équilibre :

$$K = \frac{x_e}{a - x_e}$$

et la calculer à partir des données expérimentales. Le résultat obtenu figure dans le tableau X et on voit que, compte tenu de l'imprécision assez normale en pareil cas, les valeurs obtenues peuvent être pratiquement considérées comme identiques.

Si on suppose que la réaction inverse de formation du trioxane est, comme la réaction directe, d'ordre 1 par rapport au réactif, on peut se livrer à une vérification complémentaire.

La vitesse de réaction s'écrit en effet :

$$V = - \frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = \vec{k} (a - x) - \overleftarrow{k} x$$

$\vec{k}$ et $\overleftarrow{k}$ étant respectivement les constantes de vitesse des réactions directe et inverse. Le traitement classique des réactions équilibrées d'ordre 1 permet d'en déduire (34) :

$$\log \frac{x_e}{x_e - x} = \frac{\vec{k}\, a\, t}{2{,}303\, x_e}$$

et l'on peut ainsi calculer la constante de vitesse $\vec{k}$ qui figure également dans le tableau X. On voit que cette constante garde sensiblement la même valeur quelle que soit la concentration initiale en trioxane.

Tableau X

Essai	paradioxane %volume	(H_2SO_4) mole/litre	trioxane initial mole/litre	K	$10^3 . \vec{k}$ mn^{-1}
1	99,8	0,56	0,33	0,087	1,88
2	99,8	0,56	0,655	0,09	1,42
3	99,8	0,57	0,984	0,102	1,45

La contre-épreuve, qui consiste à calculer la constante d'équilibre en faisant l'hypothèse qu'une molécule de trioxane donne par exemple trois molécules de formol, donne un résultat négatif, en ce sens que la constante d'équilibre varie considérablement et prend dans les trois cas précédents les valeurs 5.10^{-4}, 2.10^{-2} et 1.10^{-1}.

Cette étude annexe, qui n'avait d'autre but que d'établir la manière de calculer la constante de vitesse dans les milieux où la réaction est limitée par un équilibre, n'a pas été poursuivie plus avant. On s'est assuré cependant, qualitativement, qu'il était effectivement possible d'obtenir du trioxane au départ de formol monomère dans le paradioxane.

Dans les milieux eau-acide acétique pauvres en eau, on observe en fin de transformation des interactions assez mal définies entre le formol ou l'acétaldéhyde, selon les cas, et le solvant (35). Elles se traduisent en général par une diminution de la concentration en monomère dosé et correspondent à une réaction de consommation de ce dernier consécutive à sa formation. On est conduit alors à travailler en vitesse initiale. Les résultats cinétiques ainsi obtenus gardent toute leur valeur compte tenu du but visé dans la présente étude.

2.21 - Influence du produit sur la vitesse de réaction

Si le formol produit par la réaction peut en certaines circonstances exercer une influence sur la vitesse de réaction, par l'intermédiaire de l'équilibre explicité ci-dessus en particulier, il peut aussi, en modifiant le milieu, faire varier l'acidité et par conséquent

la constante de vitesse d'ordre 1. Cette question a déjà été soulevée dans un article antérieur (36) relatif à l'influence de la fonction d'acidité sur la vitesse de condensation oléfine-formol en milieu aqueux sulfurique riche en formol, et, afin de pouvoir interpréter avec sécurité les données relatives à la vitesse courante de dépolymérisation du trioxane, il est indispensable d'examiner sous cet angle l'influence du produit.

Plusieurs séries d'essais de dépolymérisation du trioxane ont été effectuées en présence de concentrations connues de formol. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 11 dans laquelle on a porté en abscisse la fonction d'acidité que l'on mesurerait pour la même concentration d'acide dans les solutions exemptes de formol. On remarque que pour chaque concentration de celui-ci le logarithme de la constante de vitesse varie linéairement en fonction de cet H_0 fictif, mais les droites obtenues subissent une translation d'autant plus importante que la concentration est plus élevée. Du fait que le formol commercial utilisé contenait de petites quantités de méthanol, on a contrôlé que ce dernier avait peu d'influence et que les résultats sont pratiquement identiques avec du formol provenant de la dépolymérisation du paraformaldéhyde (figure 11).

Le fait que la linéarité de log k en fonction de H_0 se conserve, ainsi que la pente, laisse penser que la présence de formol provoque au plus un simple décalage de la fonction d'acidité, sensiblement constant dans le domaine étudié pour une concentration de formol donnée. La mesure effective de H_0 par les méthodes classiques, envisagée pour vérifier ces résultats, n'a pu être effectuée car elle se heurte à de très sérieuses difficultés du fait que le formol réagit généralement avec les indicateurs.

Comme on l'a vu dans l'introduction, on peut penser inversement à utiliser la réaction pour mesurer la fonction d'acidité. On verra en effet plus loin que, dans les différents milieux, la représentation de log k en fonction de H_0 réel reste généralement une droite de pente peu différente de -1. On aura donc, dans cette hypothèse :

$$\log k_{exp} \# - H_0 + A$$

expression dans laquelle A représente une constante.

Si H_0^e représente la fonction d'acidité fictive, c'est-à-dire celle que l'on mesure pour la même concentration d'acide en l'absence de formol, on a expérimentalement, d'après la figure 11:

$$\log k_{exp} = - H_0^e + B$$

On en déduit:

$$H_0 \# H_0^e + C \quad (C = A - B)$$

En raison des effets spécifiques dus au milieu qui seront mis en évidence plus loin, il n'est pas possible d'attribuer a priori une valeur à la constante A et il s'ensuit qu'on ne peut pas non plus fixer la valeur de C, ni celle de H_0 pour une concentration en formol donnée.

En pratique, il est nécessaire de mettre en œuvre des quantités relativement considérables de formol pour constater l'effet précédent et, dans le cours d'une réaction de dépolymérisation du trioxane, on n'observe pas de dérive de la constante de vitesse

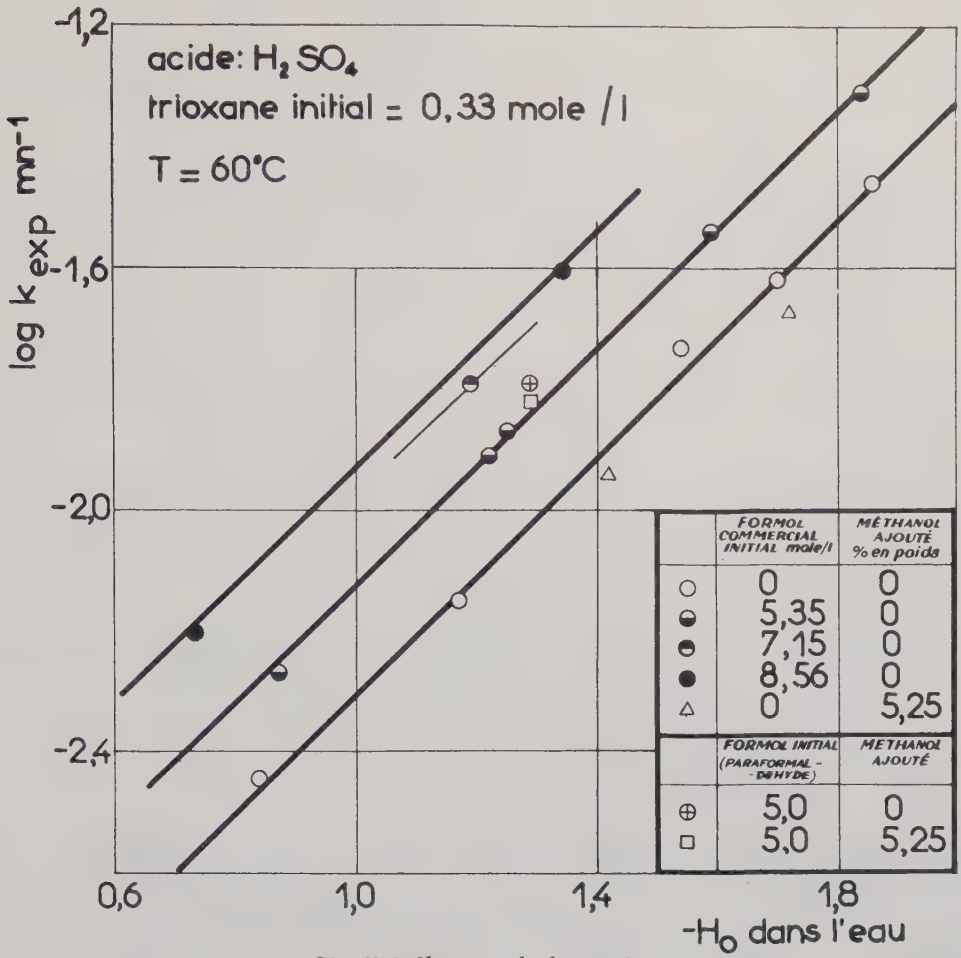


Fig. 11. Influence du formol.

supérieure aux erreurs expérimentales normales. On a toutefois pris la précaution d'opérer généralement avec des concentrations faibles de trioxane (0,33 mole/litre) et de paraldéhyde (0,037 mole/litre).

2.22 - Etude en milieu aqueux

Bien que les réactions de dépolymérisation du trioxane et du paraldéhyde en milieu aqueux acide aient fait l'objet de nombreux travaux antérieurs, on a effectué quelques expériences de vérification. Les résultats relatifs à la décomposition du trioxane sont illustrés dans la figure 17. On voit qu'on obtient pratiquement une seule relation linéaire entre le logarithme de la constante de vitesse et la fonction d'acidité H_0 quelle que soit la nature de l'acide ; il faut pourtant noter une légère dispersion des résultats suivant qu'on utilise ou bien les acides perchlorique et chlorhydrique, ou bien l'acide sulfurique : pour une fonction d'acidité donnée, l'écart entre les logarithmes de la constante de vitesse reste cependant inférieur à 0,1 unité. Ces résultats sont en très bon accord avec les travaux déjà cités de Walker et Chadwick, et de Paul, du point de vue des valeurs absolues des vitesses obtenues ; de plus on observe une pente de - 1,2 environ, résultat signalé par Bell et collaborateurs et considéré comme très précis. Quatre expériences relatives à la

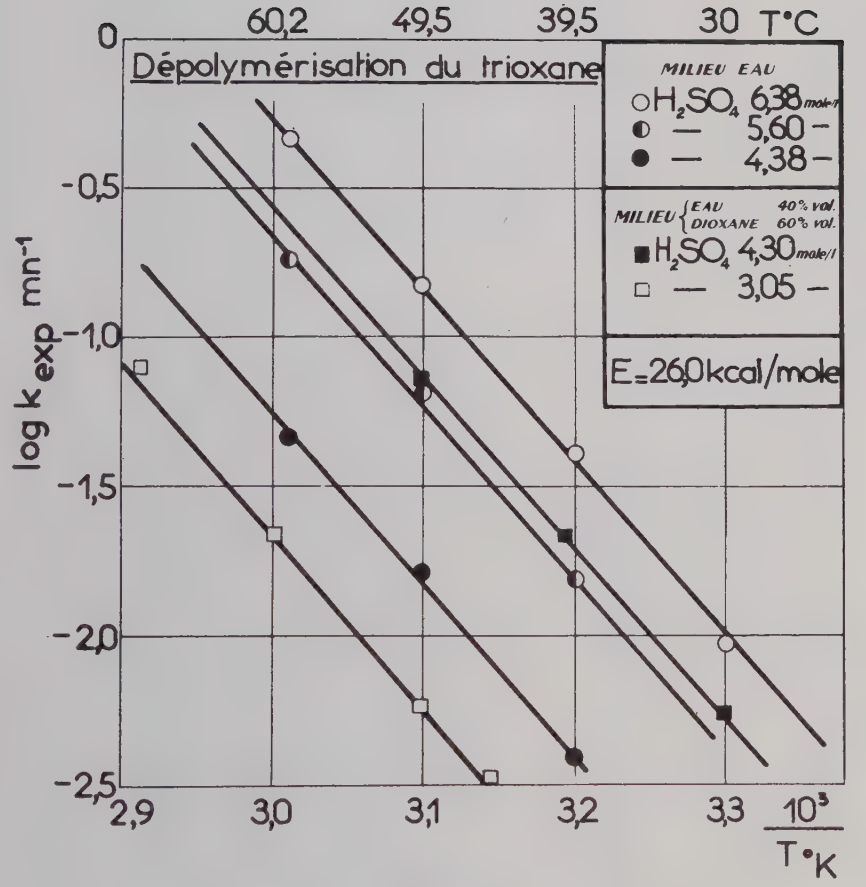


Fig. 12.
Energie d'activation.

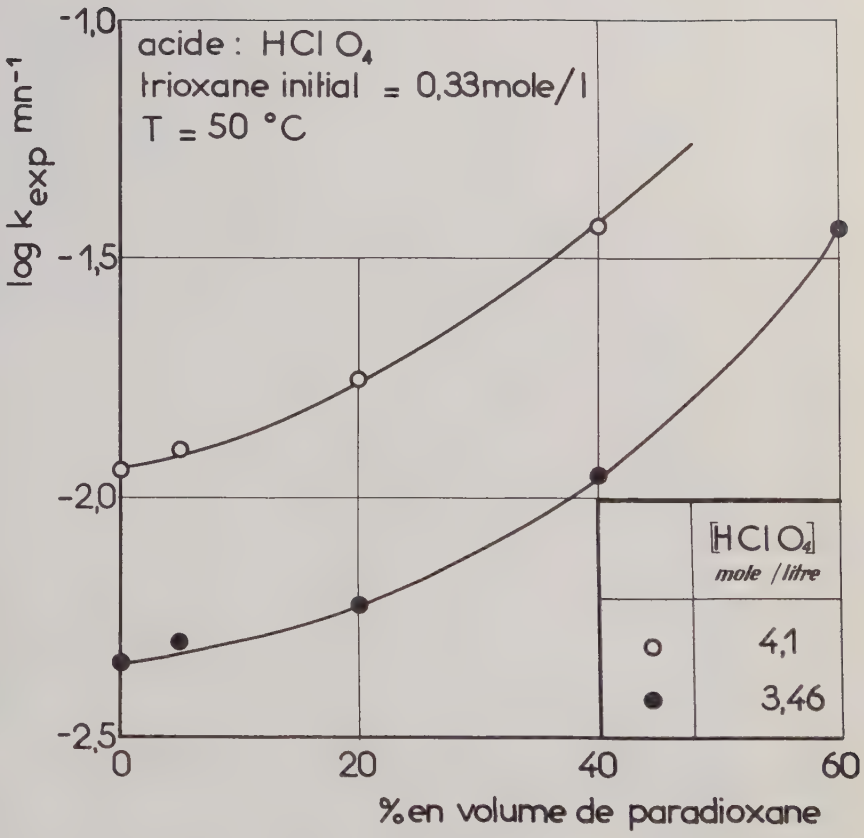


Fig. 13.

dépolymérisation du paraldéhyde catalysée par l'acide sulfurique ont été effectuées et corroborent également les données de Bell et Brown comme le montre la figure 18.

L'énergie d'activation de la réaction de dépolymérisation du trioxane a été déterminée à différentes acidités. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 12 à partir de laquelle on peut calculer une énergie d'activation de 26 kcal/mole quelle que soit la concentration d'acide sulfurique mise en œuvre.

2.23- Etude en milieux eau-paradioxane

Ces milieux sont beaucoup moins bien connus tant du point de vue de la fonction d'acidité que du point de vue de son utilité pour l'interprétation de la cinétique des réactions.

La cinétique de la dépolymérisation du trioxane a été étudiée dans les différents milieux eau-paradioxane en mettant en œuvre chacun des acides minéraux forts mentionnés. Dans chaque cas, la réaction a été poussée jusqu'à l'équilibre et on a tenu compte de celui-ci pour le calcul de la constante de vitesse, de la manière indiquée plus haut.

L'examen des résultats obtenus montre que, pour une même concentration en acide, la constante de vitesse est d'autant plus élevée que la teneur en paradioxane du solvant est plus grande. Ceci est illustré par le tableau XI où l'on a groupé les constantes de vitesse observées pour des concentrations constantes d'acide minéral fort et pour différents pourcentages de paradioxane dans le solvant. La figure 13 reprend ces résultats dans le cas de l'acide perchlorique.

Tableau XI

Dépolymérisation du trioxane dans les milieux eau-paradioxane

[Trioxane initial] : 0,33 mole/litre T = 50°C

Valeurs de k x 100 en mn^{-1}

% vol. de paradioxane dans le solvant	[HCl] mole /litre		$[H_2SO_4]$ mole /litre		$[HClO_4]$ mole /litre	
	4,0	4,65	3,0	4,3	3,46	4,1
0	0,40	0,78	0,28	1,24	0,45	1,15
20	0,49	1,11	0,32	1,29	0,60	1,85
40	0,68	1,74	0,38	2,58	1,11	3,74
60	1,61	4,15	0,59	7,6	3,68	
80			3,1			

L'augmentation de vitesse, qui est d'ailleurs fonction de la nature de l'acide catalyseur, peut atteindre des valeurs élevées : on voit par exemple qu'avec l'acide perchlorique employé à la concentration de 3,46 mole /litre la vitesse devient huit fois plus grande lorsqu'on passe de l'eau au mélange à 60 % de paradioxane. Ces effets sont visiblement en relation, pour une grande part, avec les acidités relatives des différents solvants. On verra d'ailleurs plus loin, dans le cas de l'acide acétique, que ces écarts sont encore exaltés.

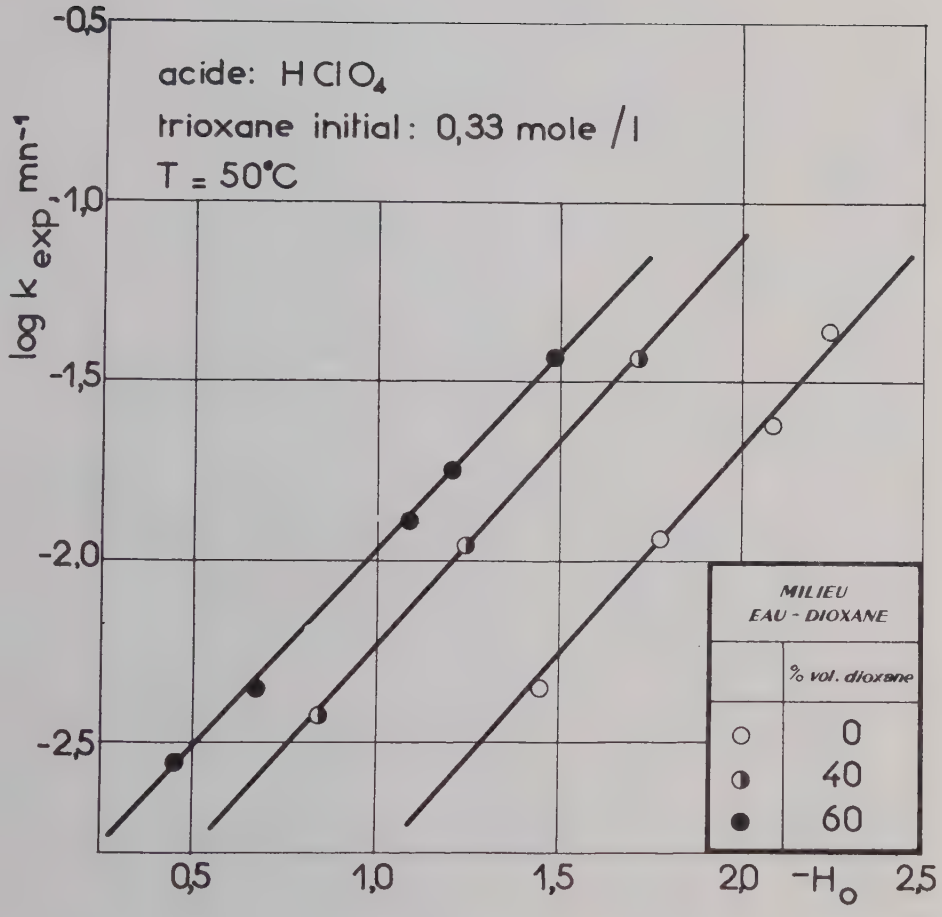


Fig. 14.

Effet de solvant en présence d'acide perchlorique comme catalyseur.

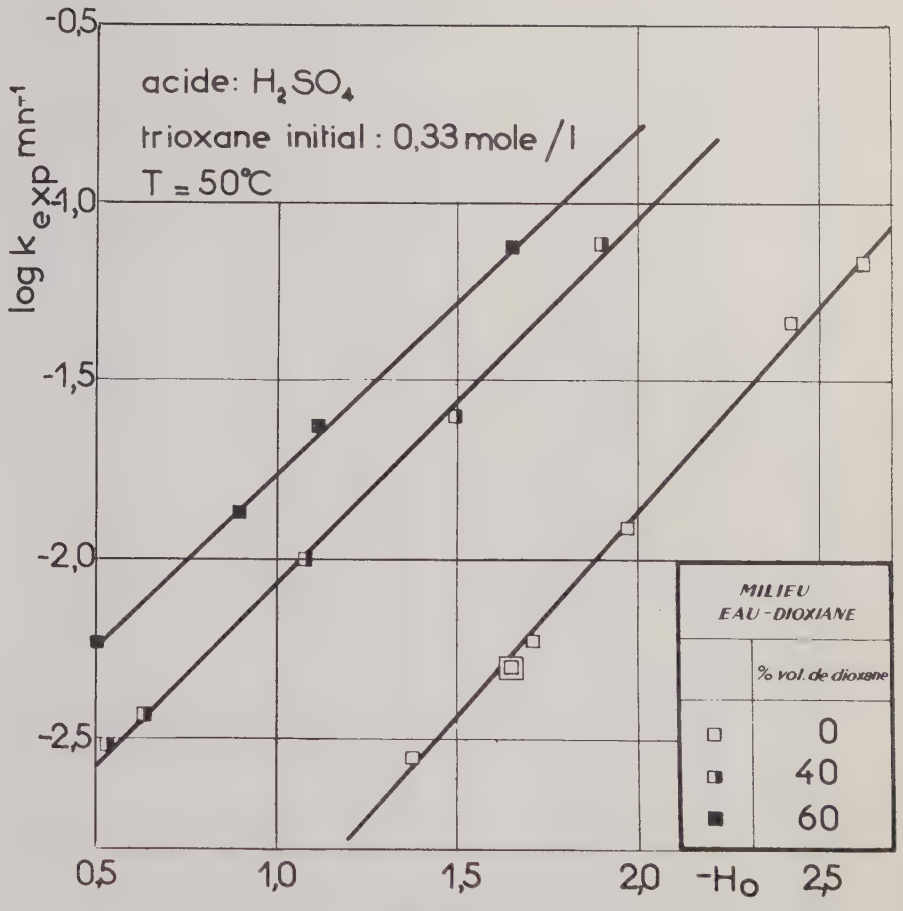


Fig. 15.

Effet de solvant en présence d'acide sulfurique comme catalyseur. Le point ⧈ se rapporte à l'expérience de la figure 1.

Pour pouvoir rendre compte de l'influence catalytique des acides perchlorique, sulfurique et chlorhydrique dans les milieux mixtes eau-paradioxane à 60 - 40% et 40 - 60 % en volume choisis pour cette étude, on a utilisé les données de la partie précédente relative à la mesure de H_0 , et plus précisément les valeurs "régularisées" rassemblées dans les tableaux XII et XIII.

Tableau XII

Valeurs régularisées de H_0 pour le mélange eau-paradioxane (60-40)

Concentration d'acide en mole /litre	Acide		
	$HClO_4$	H_2SO_4	HCl
0,25	+ 1,43	+ 1,45	+ 1,51
0,50	+ 1,00	+ 1,08	+ 1,17
1,0	+ 0,42	+ 0,67	+ 0,74
1,5	+ 0,03	+ 0,34	+ 0,44
2,0	- 0,33	+ 0,03	+ 0,15
2,5	- 0,66	- 0,32	- 0,11
3,0	- 0,99	- 0,66	- 0,39
3,5	- 1,33	- 0,98	- 0,65
4,0	- 1,67	- 1,30	- 0,90
4,5		- 1,64	- 1,20
5,0		- 1,94	- 1,43
5,5			- 1,71

Les six séries de résultats cinétiques obtenus sont illustrées par les trois figures 14, 15 et 16 où l'on a représenté, pour chaque acide, la relation entre le logarithme de la constante de vitesse et la fonction d'acidité dans les mélanges eau-paradioxane 60-40 % et 40-60 % en volume, ainsi que les résultats obtenus dans l'eau. On constate que dans les solvants mixtes comme dans l'eau on obtient des relations linéaires entre log k et H_0 . Il faut signaler toutefois que les pentes s'écartent légèrement de la valeur - 1 prévue par la théorie élémentaire. De plus, et c'est là un point très important, la constante de vitesse est décalée d'un solvant à l'autre pour une même valeur de H_0 et ceci pour chacun des acides utilisés. On note dans ces figures que le décalage des constantes de vitesse, observé par exemple entre l'eau et le mélange eau-paradioxane 40-60 % en volume, varie en outre légèrement suivant la nature de l'acide : il augmente quand on passe de l'acide perchlorique aux acides chlorhydrique et sulfurique. Cependant pour chacun des deux milieux eau-paradioxane les résultats $\log k = f(H_0)$ peuvent encore être traduits à la rigueur par une même droite quelle que soit la nature de l'acide ; les écarts entre les différents acides et la droite moyenne sont alors un peu plus grands qu'en milieu aqueux ; on constate par rapport à cette droite moyenne une inversion des résultats expérimentaux relatifs aux acides sulfurique et perchlorique. En résumé, on voit que l'effet spécifique d'acide, inexistant ou très faible dans l'eau, commence à se manifester de manière plus importante dans les mélanges eau-paradioxane étudiés.

On a vérifié que l'énergie d'activation de la dépolymérisation du trioxane dans le mélange eau-paradioxane 40-60 % en volume reste non seulement indépendante de l'acidité

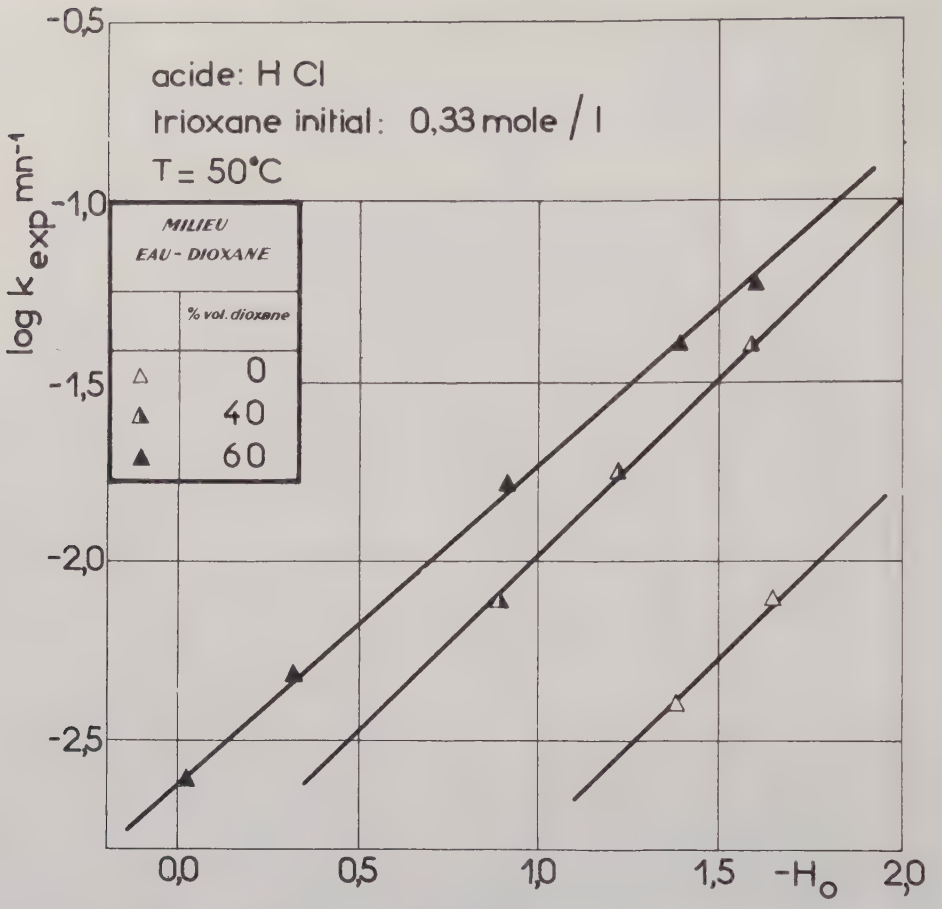


Fig. 16.
Effet de solvant en présence d'acide chlorhydrique comme catalyseur.

Tableau XIII

Valeurs régularisées de H_0 pour le mélange eau-paradioxane (60-40)

Concentration d'acide en mole /litre	Acide		
	$HClO_4$	H_2SO_4	HCl
0,25	+ 1,90	+ 2,06	+ 2,34
0,50	+ 1,40	+ 1,66	+ 1,98
1,0	+ 0,75	+ 1,15	+ 1,47
1,5	+ 0,22	+ 0,72	+ 1,01
2,0	- 0,26	+ 0,30	+ 0,59
2,5	- 0,70	- 0,11	+ 0,20
3,0	- 1,10	- 0,53	- 0,16
3,5	- 1,48	- 0,98	- 0,53
4,0	- 1,84	- 1,41	- 0,88
4,5		- 1,83	- 1,28
5,0			- 1,66

du milieu, comme dans le cas de l'eau, mais aussi que les valeurs trouvées dans ce milieu et dans l'eau sont pratiquement identiques (figure 12).

2.24 - Etude en milieux eau-acide acétique et dans l'acide acétique anhydre

Pour les études cinétiques, en particulier dans l'acide acétique anhydre, on a été amené à remplacer le trioxane par le paraldéhyde. Ce dernier est en effet beaucoup plus réactif et se prête donc mieux à basse température à l'étude des milieux acétiques peu concentrés en acide fort, milieux qui ont été spécialement étudiés jusqu'à présent, du point de vue de la fonction d'acidité.

a) Mélanges eau-acide acétique

Comme dans le cas des mélanges eau-paradioxane, on a étudié en premier lieu la dépolymérisation du paraldéhyde à concentration en acide fort constante et à teneur variable en acide acétique dans le mélange eau-acide acétique. En particulier avec l'acide chlorhydrique, en concentration égale à $1,54.10^{-2}$ mole/litre, on a mesuré les constantes de vitesse de dépolymérisation du paraldéhyde de 0 à 100 % d'acide acétique.

Le rapport des constantes de vitesse extrêmes observé étant de l'ordre de 500, on a effectué les mesures à 25°C pour les grandes vitesses (mélanges riches en acide acétique), tandis que, pour les mélanges riches en eau dans lesquels la réaction est plus lente, on a opéré à température un peu plus élevée. Les valeurs ainsi trouvées ont été ramenées à 25°C sur la base de l'énergie d'activation trouvée égale à 24,7 kcal/mole dans le milieu à 82,5 % en volume d'acide acétique. On sait, par ailleurs, que cette valeur est indépendante de la nature du solvant, comme dans le cas du trioxane. Avec l'acide sulfurique à 2.10^{-3} mole/litre, on a couvert le domaine de 95 % à 100 % d'acide acétique.

L'augmentation de constante de vitesse observée au fur et à mesure qu'on augmente la teneur en acide acétique est ici encore plus considérable que dans le cas des mélanges eau-paradioxane comme l'illustre le tableau XIV.

On ne peut rendre compte de ces résultats sur la base d'une réaction "spontanée" due à l'acide acétique ; en effet la constante de vitesse de dépolymérisation non catalysée en milieu acétique est négligeable par rapport à la constante de la réaction catalytique. Ceci a été vérifié expérimentalement et ressort d'ailleurs de la figure 18, relative à la même réaction effectuée dans l'acide acétique anhydre, si l'on extrapole les résultats vers les faibles acidités. L'augmentation de la constante de vitesse lorsque la teneur en acide acétique croît est visiblement liée aux faibles propriétés basiques de celui-ci vis-à-vis de l'acide fort, comme cela apparaît clairement si l'on compare la courbe représentant H_0 en fonction de la teneur en acide acétique pour les mélanges de ce dernier avec l'eau à concentration constante d'un acide fort (12) avec la courbe qualitativement identique que l'on peut tracer à partir des données des tableaux XIV(log k en fonction de la teneur en acide acétique).

On a également étudié l'influence de l'acidité sur la cinétique de dépolymérisation du trioxane dans le milieu eau-acide acétique à 20 - 80 % en volume. Pour interpréter les résultats obtenus on a, comme plus haut, utilisé les valeurs "régularisées" de la fonction d'acidité réunies dans le tableau XV et établies à partir des données rassemblées à propos de la mesure de H_0.

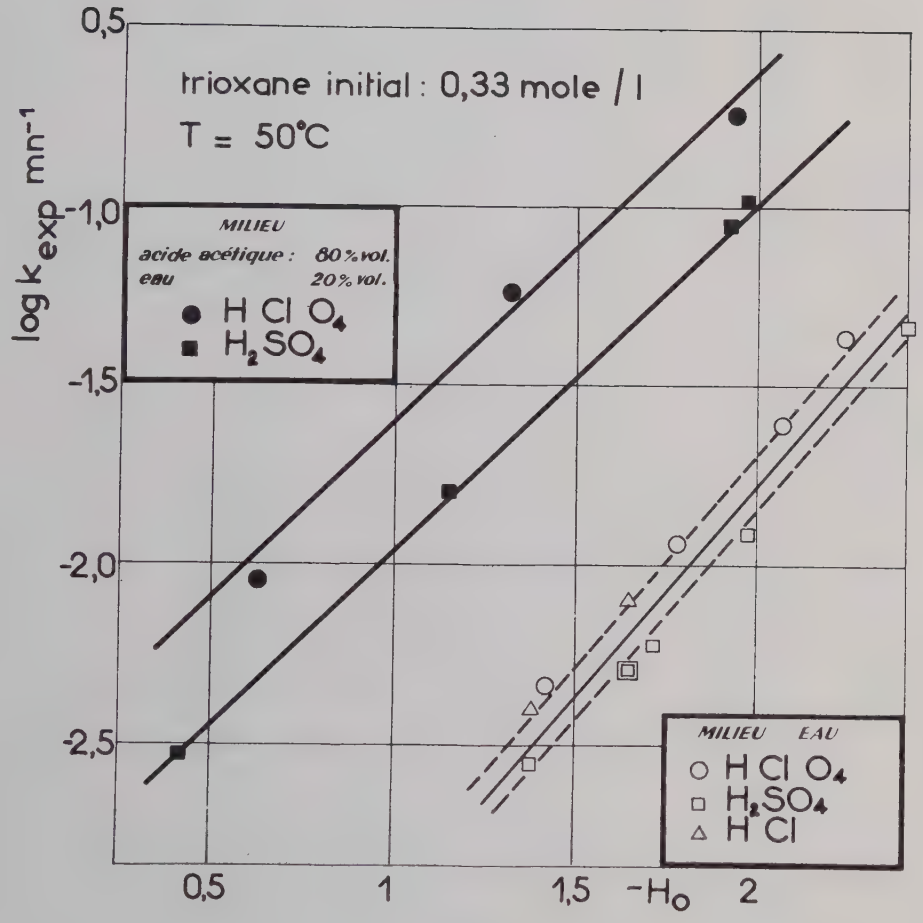
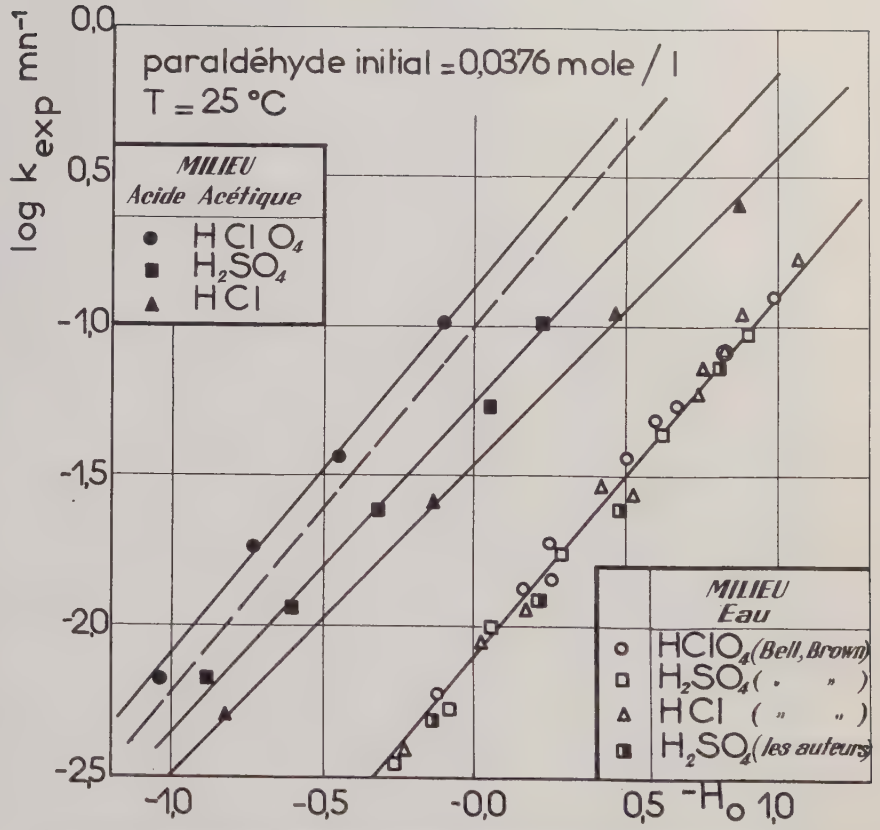


Fig. 17.

Effet spécifique d'acide dans le milieu eau-acide acétique 20-80 en volume. Le point ▣ se rapporte à l'expérience de la figure 1.



La droite en tirets est relative à l'acide perchlorique et les valeurs de H_o sont celles mesurées avec la paranaphtolbenzéine (fig. 8).

Fig. 18.

Tableau XIV

Dépolymérisation du paraldéhyde - T = 25°C

[Paraldéhyde initial] = 0,037 mole/l

[HCl] = $1,54. 10^{-2}$ mole/l

% volume d'acide acétique	0	21,5	39,8	59,25	76,0	82,5	90,2	95	100
10^4 k en mn^{-1}	1,2*	1,91	2,57	4,04	10,2	20,5	71,2	210	600

* Résultat de Bell et Brown (7).

[$H_2 SO_4$] = $2. 10^{-3}$ mole/l

% volume d'acide acétique	95	97,5	99	99,5	100
10^4 k en mn^{-1}	18,5	58	190	355	1050

Tableau XV

Valeurs "régularisées" de H_0 pour le mélange eau-acide acétique (20-80)

Concentration en acide mole /l	Acide	
	$HClO_4$	$H_2 SO_4$
0,25	+ 0,52	+ 0,28
0,50	- 0,05	- 0,14
1,0	- 0,77	- 0,74
1,5	- 1,36	- 1,25
2,0	- 1,91	- 1,70
2,5	- 2,40	- 2,10

La figure 17 traduit la relation log k = f (H_0) pour la dépolymérisation du trioxane à 50°C dans le milieu 20-80 eau-acide acétique en présence d'acide perchlorique et d'acide sulfurique.

On constate ici encore que, si la relation reste bien linéaire, il y a non seulement un décalage entre les valeurs trouvées dans ce milieu et dans l'eau, mais de plus un écart de l'ordre de 0,3 unité logarithmique entre les acides perchlorique et sulfurique. On voit donc que l'effet spécifique d'acide n'est pas négligeable. On va mettre en évidence qu'il est encore plus important dans le cas de l'acide acétique anhydre.

b) Acide acétique anhydre

La réaction choisie pour cette étude est la dépolymérisation du paraldéhyde effectuée à 25°C dans un domaine de concentrations en acide chlorhydrique de $0,1 \cdot 10^{-2}$ mole/l et en acide perchlorique de $0,7 \cdot 10^{-5}$ à $6 \cdot 10^{-5}$ mole/l. Il y a lieu de souligner que, contrairement aux exemples cités jusqu'à présent, on obtient en première approximation une relation linéaire entre la constante de vitesse et la concentration proprement dite en catalyseur qui est ici très petite ; on note cependant une tendance, pour les concentrations en acide fort les plus grandes, à une variation du logarithme de la constante de vitesse plus grande que ne l'exige la linéarité. Pour cette raison et par analogie avec ce qui précède, on a fait appel, dans ce milieu également, à la fonction d'acidité H_0 pour interpréter les mesures cinétiques. Les résultats sont rassemblés dans le tableau XVI et représentés dans la figure 18. Dans cette dernière on a porté également les résultats de Bell et Brown (7) obtenus en milieu aqueux, ainsi que ceux déterminés dans le cadre de ce travail pour contrôler sa cohérence avec les études antérieures.

Tableau XVI

Dépolymérisation du paraldéhyde en milieu acide acétique anhydre

[Paraldéhyde initial] = 0,037 mole/l

T = 25°C

Acide : $HClO_4$		Acide : H_2SO_4		Acide : HCl	
$[HClO_4]$ en 10^{-5} mole/l	$k_{exp.} \times 10^2$ en mn^{-1}	$[H_2SO_4]$ en 10^{-3} mole/l	$k_{exp.} \times 10^2$ en mn^{-1}	[HCl] en 10^{-3} mole/l	$k_{exp.} \times 10^2$ en mn^{-1}
0,683	0,654	0,135	0,68	1,21	0,51
1,42	1,29	0,27	1,15	6,05	2,58
2,73	3,67	0,545	2,40	24,2	11,1
6,15	10,1	1,30	5,21	60,5	24,9
-	-	1,98	10,4	-	-

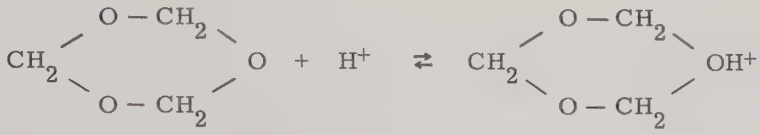
Les valeurs de la fonction d'acidité utilisées sont interpolées à partir du tableau VIII.

Dans le cas de l'acide perchlorique et conformément à ce qui a été dit à propos de la mesure de H_0 , on a utilisé pour celle-ci deux séries de valeurs selon qu'elle est déterminée en employant la paranaphtolbenzéine ou l'orthonitroaniline comme indicateurs colorés . La droite $\log k_{exp} = f(H_0)$ est donc dédoublée.

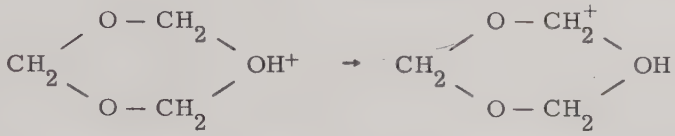
3. DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

3.1 - DISCUSSION

Comme on l'a exposé au début de ce travail, les relations linéaires obtenues entre le logarithme de la constante de vitesse et la fonction d'acidité conduisent à admettre que la transformation débute par un équilibre acide-base pratiquement instantané mais peu avancé. Plus précisément celui-ci s'écrit (20) :



Cet équilibre est suivi par l'ouverture relativement lente du cycle :



La réaction se termine par des processus rapides qui conduisent au formol monomère et à l'ion H^+ régénéré éventuellement par l'intermédiaire du trimère linéaire du formol comme on l'observe lorsqu'on opère dans le paradioxane.

Si l'on se reporte à l'expression générale [8] établie dans l'introduction, la constante de vitesse expérimentale d'ordre 1, c'est-à-dire la vitesse de réaction divisée par la concentration en réactif s'écrit :

$$\log k_{exp} = \log \frac{k}{K_{RH^+}} - H_0 + \log \frac{f_R}{f_{RH^+}} \frac{f_{BH^+}}{f_B} \qquad [13]$$

Dans cette équation, R représente le réactif, soit le trioxane, soit le paraldéhyde, et B l'indicateur ayant servi à mesurer H_0 . Rappelons qu'en raison des hypothèses de départ le terme k/K_{RH^+} ne dépend que de la nature de RH^+ et du solvant de référence pour les activités et que la fonction d'acidité ainsi que les coefficients d'activité sont déterminés en se référant à ce même solvant, quel que soit celui dans lequel on effectue réellement la mesure.

Suivant l'expression [13] , on obtiendra effectivement une droite de pente - 1 pour la représentation de $\log k_{exp}$ en fonction de H_0 , si le dernier terme logarithmique est constant, c'est-à-dire si on a :

$$\frac{f_R}{f_{RH^+}} = \alpha \frac{f_B}{f_{BH^+}} \qquad [14]$$

Cette relation entre les coefficients d'activité est d'ailleurs celle qui est imposée entre ceux des différents indicateurs colorés, avec $\alpha = 1$, pour que la fonction d'acidité soit définie, et on s'attend effectivement à la trouver en raison des analogies de structure et de fonction chimique qui existent entre les indicateurs. Dans le cas présent où le

réactif est notablement différent de ceux-ci, rien ne permet de supposer a priori que les rapports f_R/f_{RH^+} et f_B/f_{BH^+} varient de la même manière lorsqu'on change la concentration en acide minéral fort dans le milieu. Ceci est formellement à l'origine du fait que les pentes des relations $\log k_{exp} = f(H_0)$ sont souvent un peu différentes de -1, même dans l'eau (20).

On a vu par ailleurs que, lorsqu'on passe d'un solvant à l'autre, on observe systématiquement un décalage de la constante de vitesse, pour une même valeur de H_0, le rapport des constantes pouvant atteindre 15 par exemple entre l'eau et le mélange eau + paradioxane à 60 % en volume de ce dernier, en présence d'acide sulfurique à 50 °C (figure 15). En opérant dans des solvants mixtes et en modifiant les proportions des constituants de ces solvants, un autre auteur a pu rendre compte d'une telle variation sous la forme d'une relation linéaire entre $\log k_{exp} + H_0$ et l'inverse de la constante diélectrique (37). Cette relation qui n'a été trouvée que pour quelques exemples particuliers ne s'applique pas au cas présent, comme on peut le vérifier à partir des données de la littérature (38) concernant la constante diélectrique des mélanges eau-paradioxane.

D'une manière générale, l'expression [13] est valable pour n'importe quel solvant, et en particulier pour le solvant de référence pour les activités, c'est-à-dire en pratique l'eau. Dans un autre solvant S, on aura de même :

$$\log k^{S}_{exp} = - H_0 + \log \frac{f^{S}_{BH^+}}{f^{S}_{B}} \frac{f^{S}_{R}}{f^{S}_{RH^+}} + \log \frac{k}{K_{RH^+}} \qquad [15]$$

et, en soustrayant [13] de [15] pour une même valeur de H_0 :

$$\log \frac{k^{S}_{exp}}{k_{exp}} = \log \frac{f^{S}_{BH^+}}{f^{S}_{B}} \frac{f^{S}_{R}}{f^{S}_{RH^+}} - \log \frac{f_{BH^+}}{f_B} \frac{f_R}{f_{RH^+}} \qquad [16]$$

Si l'on se place à dilution infinie de l'acide fort et du réactif dans l'eau choisie comme solvant de référence, le terme :

$$\log \frac{f_{BH^+}}{f_B} \frac{f_R}{f_{RH^+}}$$

tend vers 0 et l'expression précédente se simplifie. En toute rigueur, les termes k^{S}_{exp} et f^{S} sont alors relatifs, dans le solvant S, aux conditions dans lesquelles la fonction d'acidité prend la même valeur que dans le solvant de référence pur, mais l'expérience montre que les deux termes logarithmiques restant dans l'équation [16] sont sensiblement constants du fait que la représentation de $\log k_{exp}$ en fonction de H_0 donne des droites sensiblement parallèles de pente peu différente de - 1. L'expression ainsi obtenue reste donc valable, en première approximation, pour les constantes de vitesse mesurées à concentration non nulle et pour les coefficients d'activité relatifs à l'état infiniment dilué dans le solvant S :

$$\log \frac{k^{S}_{exp}}{k_{exp}} = \log \left(\frac{f^{S}_{BH^+}}{f^{S}_{B}} \frac{f^{S}_{R}}{f^{S}_{RH^+}} \right)_0 \qquad [17]$$

Si le $pK^{S}_{BH^+}$ d'un acide BH^+ dans un solvant S est défini par :

$$pK^{s}_{BH^+} = \lim_{[AH] \to 0} \left(\log \frac{[BH^+]}{[B]\,[H^+]} \right) \qquad [18]$$

expression dans laquelle [AH] représente la concentration en acide fort et où les autres concentrations sont supposées très faibles, on peut d'une manière générale écrire cette équation sous la forme :

$$pK^{s}_{BH^+} = \log \frac{a_{BH^+}}{a_B\, a_{H^+}} - \lim_{[AH] \to 0} \left(\log \frac{f^{s}_{BH^+}}{f^{s}_{B}\, f^{s}_{H^+}} \right)$$

dans laquelle a représente l'activité et f le coefficient d'activité par référence à l'eau. La relation précédente est équivalente à :

$$pK^{s}_{BH^+} = pK_{BH^+} - \log \left(\frac{f^{s}_{BH^+}}{f^{s}_{B}\, f^{s}_{H^+}} \right)_0 \qquad [19]$$

Dans cette expression pK_{BH^+} est relatif au solvant de référence, c'est-à-dire représente le pK "thermodynamique".

Dans ces conditions, l'équation [17] devient, en écrivant $\Delta pK_{BH^+} = pK^{s}_{BH^+} - pK_{BH^+}$:

$$\log \frac{k^{s}_{exp}}{k_{exp}} = \Delta\, pK_{RH^+} - \Delta\, pK_{BH^+} \qquad [20]$$

En principe, on doit pouvoir vérifier cette expression en mesurant les pK de l'indicateur et du réactif dans l'eau et dans le solvant S . Il est possible, dans cette ligne, de lui donner une forme plus explicite en s'adressant au postulat de Grunwald et Winstein (39).

La réaction considérée étant $B + H^+ \rightleftarrows BH^+$, ce postulat peut s'exprimer par la relation :

$$\log \left(\frac{f_{BH^+}}{f_B} \right)_0 = m_B\, Y \qquad [21]$$

dans laquelle m_B n'est fonction que de la nature de B tandis que Y est fonction du solvant seul. Il vient alors, d'après l'expression [17] :

$$\log \frac{k^{s}_{exp}}{k_{exp}} = \log \left(\frac{f^{s}_{BH^+}}{f^{s}_{B}} \cdot \frac{f^{s}_{R}}{f^{s}_{RH^+}} \right)_0 = (m_B - m_R)\, Y \qquad [22]$$

Sauf coïncidence fortuite, m_R est différent de m_B et on voit que ceci correspond à un décalage de $\log k^{s}_{exp}$ en fonction de H_0 par rapport à $\log k_{exp}$ dans l'eau. De même, lorsqu'on modifie progressivement la nature du solvant, en particulier par la concentration d'acide fort, la valeur de Y et par conséquent celle du dernier membre de l'équation [22] varient ; si cette variation n'est pas trop importante, la représentation de $\log k^{s}_{exp}$ en fonction de H_0 restera assimilable à une droite mais de pente éventuellement différente de l'unité.

Si l'on considère sous le même angle la mesure de la fonction d'acidité par deux indicateurs différents (B et C) on a vu que cette mesure ne peut être cohérente que si :

$$\log \frac{f_{BH^+}}{f_B} \frac{f_C}{f_{CH^+}} = (m_B - m_C)\, Y = 0 \qquad [23]$$

Ceci ne peut être constamment vrai que si $m_B = m_C$, c'est-à-dire, en pratique, si les indicateurs utilisés sont suffisamment proches par leur fonction et leur structure.

Lorsqu'on opère dans l'acide acétique anhydre et qu'on porte $\log k_{exp}$ en fonction de H_0 , on obtient des droites qui sont non seulement décalées par rapport à ce qu'on observe dans l'eau, mais encore décalées entre elles selon la nature de l'acide fort choisi comme catalyseur. L'écart peut être relativement important puisqu'il peut atteindre 0,7 unité logarithmique pour la dépolymérisation du paraldéhyde, lorsqu'on passe de l'acide chlorhydrique à l'acide perchlorique (figure 18). De même, pour la dépolymérisation du trioxane dans l'acide acétique à 20 % d'eau en volume, on constate un écart de 0,3 unité logarithmique entre les acides sulfurique et perchlorique (figure 17). Alors que l'utilisation de la fonction d'acidité permet, dans l'eau et dans les solvants mixtes riches en eau, de niveler les effets spécifiques liés à la nature de l'acide, il n'en est donc pas de même dans les solvants organiques tels que l'acide acétique.

Si on note que ces effets spécifiques apparaissent dans l'acide acétique alors que l'acide fort est encore extrêmement dilué, on peut considérer que le milieu solvant est identique dans tous les cas et, selon l'équation [22] , le décalage doit être attribué à une dépendance des termes m_B et m_R vis-à-vis de l'acide fort. De même, les termes f_B et f_R qui ne dépendent que du solvant et de la nature de B et R doivent être sensiblement les mêmes d'un cas à l'autre et on est amené finalement à reporter l'effet observé sur les termes f_{BH^+} et f_{RH^+} . L'influence apparente de la nature de l'acide fort sur les valeurs de f_{BH^+} et f_{RH^+} intervenant dans la fonction d'acidité et dans la vitesse de réaction peut se comprendre si, en réalité, l'effet mesuré se rapporte non seulement aux ions BH^+ et RH^+ eux-mêmes, mais aussi à d'autres formes résultant d'une solvatation poussée par l'anion de l'acide ou d'une combinaison avec lui. On est ainsi conduit à attribuer matériellement les différences de comportement entre les différents catalyseurs à la formation au moins partielle de paires d'ions ou de complexes acide - réactif ionisés mais non dissociés :

$$R + HA \rightleftarrows RH^+ A^- \rightleftarrows RH^+ + A^-$$

C'est sur cette base qu'on peut tenter d'interpréter les résultats obtenus.

3.2 - INTERPRETATION DES EFFETS SPECIFIQUES OBSERVES DANS L'ACIDE ACETIQUE ANHYDRE

3.21 - Bases de l'interprétation

Selon ce qui précède, on est amené à faire l'hypothèse que, dans un solvant tel que l'acide acétique, les réactions acide-base donnent naissance non seulement à des ions distincts mais aussi, et surtout, à des paires d'ions ou éventuellement à des associations ioniques plus complexes. Dans chaque cas, on a donc un équilibre d'ionisation suivi d'un équilibre de dissociation, et, sur la base d'un travail de Kolthoff et Bruckenstein (40) , il est possible d'estimer expérimentalement les constantes de certains équilibres de ce type.

En fait, d'après les mêmes auteurs et un travail ultérieur de l'un d'eux (41), l'équilibre de dissociation est très peu avancé dans l'acide acétique, d'autant moins qu'en présence d'un excès d'acide HA , les ions A^- provenant de la dissociation de celui-ci font régresser encore cet équilibre. L'interaction entre l'acide HA et le réactif R se limite alors à la formation des paires d'ions.

Dans ces conditions, on est amené à penser que la réaction se fait aussi bien à partir de RH^+A^- qu'à partir de RH^+ ; ceci paraît d'autant plus plausible que, dans le cas d'un indicateur coloré, on ne distingue pas les espèces chimiques BH^+A^- et BH^+ par colorimétrie et que le cation est donc sensiblement sous la même forme dans les deux cas.

Avec ces hypothèses, la vitesse de dépolymérisation du paraldéhyde en milieu acétique s'écrit :

$$V = k \ [RH^+A^-] \qquad [24]$$

On verra plus loin que l'on peut aborder la détermination de la concentration $[RH^+A^-]$ et par conséquent que l'on pourrait envisager de vérifier directement cette expression. Pour la généralité des comparaisons entre les différents acides, il est cependant plus clair de passer par l'intermédiaire des constantes des équilibres d'ionisation.

Pour le réactif R , la constante d'ionisation est définie par :

$$K_i^{RHA} = \frac{[RH^+A^-]}{[R][HA]} \qquad [25]$$

Pour un indicateur coloré B, on définirait de même une constante K_i^{BHA} et il est clair que, pour une même base B par exemple, la constante K_i^{BHA} doit dépendre de la nature de l'acide HA.

Comme dans le travail cité, on utilise ici les concentrations au lieu des activités et on peut admettre que les constantes d'équilibre ainsi exprimées ont une signification effective si on considère en particulier que, dans tous les cas, les diverses concentrations sont très faibles et qu'il en est de même, à plus forte raison, des forces ioniques. Ceci revient donc à supposer que les coefficients d'activité restent sensiblement constants dans le domaine de concentrations étudié.

De l'expression [24] , on tire :

$$[RH^+A^-] = K_i^{RHA} \ [R] \ [HA]$$

et :

$$V = k \ K_i^{RHA} \ [R][HA]$$

L'équilibre acide-base impliquant R étant peu avancé, on peut confondre la concentration réelle de R avec sa concentration analytique et on a :

$$k_{exp} = k \ K_i^{RHA} \ [HA] \qquad [26]$$

Du fait que, dans le milieu considéré, les ions n'existent que sous forme associée à l'anion, la fonction d'acidité h_0 s'exprime sous la forme :

$$h_0 = K_{BH^+} \frac{[BH^+A^-]}{[B]} = K_{BH^+} K_i^{BHA} [HA] \qquad [27]$$

et, en remplaçant [HA] dans l'expression [26] par sa valeur tirée de [27] :

$$k_{exp} = \frac{k}{K_{BH^+}} h_0 \frac{K_i^{RHA}}{K_i^{BHA}} \quad \text{ou} \quad \log k_{exp} = \log \frac{k}{K_{BH^+}} - H_0 + \log \frac{K_i^{RHA}}{K_i^{BHA}} \qquad [28]$$

Dans cette expression, K_{BH^+} représente une constante d'équilibre thermodynamique et ne dépend pas du solvant ni de l'acide utilisé. On admet qu'il en est de même pour k, c'est-à-dire que la vitesse de décomposition du cation RH^+ ne dépend pas de l'anion qui lui est associé dans la paire d'ions.

Pour une même valeur de H_0 obtenue avec deux acides différents, chlorhydrique et perchlorique par exemple, on a finalement :

$$\log \frac{k_{exp}^{HClO_4}}{k_{exp}^{HCl}} = \log \frac{K_i^{RHClO_4}}{K_i^{BHClO_4}} \cdot \frac{K_i^{BHCl}}{K_i^{RHCl}} \qquad [29]$$

Un calcul plus complet, faisant intervenir l'équilibre de dissociation, aboutit à des expressions identiques à cette différence près qu'il y figure en facteurs des termes de la forme $\left[1 + \frac{[RH^+]}{[RH^+A^-]}\right]$. On est ramené aux expressions écrites plus haut en remarquant que, si l'équilibre de dissociation est très peu avancé, le rapport $\frac{[RH^+]}{[RH^+A^-]}$ est petit et négligeable devant 1.

Pour vérifier cette interprétation, il est nécessaire de connaître les différentes constantes d'ionisation. Notons tout de suite que, comme ces constantes sont spécifiques à la fois de l'acide et de la base, il faut que l'indicateur B servant à la mesure de H_0 soit le même pour les deux acides. Le paraldéhyde étant une base très faible, il faut en outre pour les besoins de la comparaison utiliser un indicateur coloré faiblement basique et on est amené à reprendre l'un ou l'autre des indicateurs utilisés pour la mesure de la fonction d'acidité : orthonitroaniline ou paranaphtolbenzéine. C'est cette dernière qu'on a choisie pour pouvoir par ailleurs comparer certains des résultats obtenus avec ceux de la littérature (40).

Le principe de la mesure tel qu'il est exposé ci-dessous permet théoriquement de déterminer les différentes constantes d'ionisation K_i et par conséquent de vérifier l'expression [29]. En pratique, la précision est insuffisante pour la détermination de K_i^{RHCl} et on ne peut vérifier que la compatibilité de ce qui précède avec les résultats cinétiques de la partie précédente.

3.22- Principe de la mesure

Pour calculer K_i^{RHA} par exemple, il est nécessaire de déterminer les concentrations $[RH^+A^-]$ et [R], mais ceci ne peut se faire directement puisque, dans ce cas, le

réactif R n'est pas un indicateur coloré. La méthode déjà utilisée à plusieurs reprises par d'autres auteurs consiste à mettre en solution un indicateur B en concurrence avec le réactif R . Dans ces conditions, l'acide HA réagit avec les deux bases présentes et la concentration libre de cet acide C_{HA} est alors liée à la concentration totale mise en œuvre $(C_{HA})_t$ par l'expression :

$$C_{HA} = (C_{HA})_t - [RH^+A^-] - [BH^+A^-] \qquad [30]$$

si on fait l'hypothèse déjà indiquée que la dissociation en ions non appariés est négligeable. On connaît dans un essai donné $(C_{HA})_t$ et on peut mesurer $[BH^+A^-]$ par spectrophotométrie. La détermination de $[RH^+A^-]$ se ramène donc à celle de C_{HA}.

L'acide libre dont la concentration est représentée par C_{HA} donne lieu lui-même, avec le solvant, à des équilibres analogues à ceux qui ont été écrits pour les indicateurs :

$$A_cH + HA \rightleftarrows A_cH_2^+A^- \rightleftarrows A_cH_2^+ + A^-$$

équilibres que l'on peut écrire plus simplement, de la manière classique :

$$HA \rightleftarrows H^+A^- \rightleftarrows H^+ + A^- \qquad [31]$$

En négligeant la dissociation on a en première approximation :

$$C_{HA} = [HA] + [H^+A^-] \qquad [32]$$

La constante de l'équilibre d'ionisation [31] étant exprimée par :

$$K_i^{HA} = \frac{[H^+A^-]}{[HA]}$$

on obtient à partir de l'égalité [32] :

$$[HA] = \frac{C_{HA}}{1 + K_i^{HA}}$$

Cette valeur, portée dans l'expression de K_i^{BHA} donne finalement :

$$\frac{[BH^+A^-]}{[B]} = K_i^{BHA}\,[HA] = \frac{K_i^{BHA}}{1 + K_i^{HA}}\,C_{HA} \qquad [33]$$

Etablie ici d'une manière très simplifiée en raison de l'hypothèse de départ concernant la dissociation de l'acide en ions non appariés, cette formule résulte également du calcul plus complet et des données expérimentales de Kolthoff et Bruckenstein dans le cas de l'acide perchlorique et de la paranaphtolbenzéine dans l'acide acétique anhydre.

Si on opère en présence de l'indicateur B , sans réactif R , on peut mesurer $[BH^+A^-]$ par colorimétrie et en déduire la concentration restante [B] de l'indicateur sous sa forme basique. La valeur de C_{HA} résulte alors de l'équation [30] où, dans ce cas, la valeur de $[RH^+A^-]$ est nulle. Il est alors possible de calculer :

$$\frac{[BH^+A^-]}{[B]\,C_{HA}} = \frac{K_i^{BHA}}{1 + K_i^{HA}} \qquad [34]$$

Lorsqu'on opérera ensuite en présence à la fois de B et R , l'expression [34] appliquée en sens inverse permettra de calculer C_{HA} à partir de $[BH^+A^-] / [B]$. A l'aide de l'équation [30] , on déterminera la valeur de $[RH^+A^-]$ et finalement par l'expression :

$$\frac{[RH^+A^-]}{[R]\,C_{HA}} = \frac{K_i^{RHA}}{1 + K_i^{HA}} \qquad [35]$$

qui n'est autre que l'équation [34] écrite pour R au lieu de B , celle de $K_i^{RHA} / 1 + K_i^{HA}$. Le rapport des seconds membres de [35] et [34] donnera K_i^{RHA}/K_i^{BHA} .

En pratique, dans le cas d'un acide relativement faible comme l'acide chlorhydrique, la concentration de la forme ionisée $[H^+Cl^-]$ elle-même est très petite devant la concentration d'acide non ionisé [HCl], c'est-à-dire que K_i^{HCl} est très petit devant 1 et que $C_{HCl} = [HCl]$. Dans ces conditions, on peut toucher directement K_i^{BHCl} et K_i^{RHCl} eux-mêmes. Pour les mesures on prend par ailleurs la précaution supplémentaire d'ajouter un chlorure, en l'espèce le chlorure de lithium, pour faire rétrograder l'équilibre de dissociation de BH^+Cl^-, RH^+Cl^- et H^+Cl^-.

3.23- Méthode et résultats expérimentaux

Les concentrations en acide minéral ont été choisies de telle façon que le réactif, en l'occurrence le paraldéhyde, ne se décompose pas de manière sensible pendant le temps nécessaire aux mesures ; on s'est donc limité à 10^{-5} mole par litre environ pour l'acide perchlorique et à 10^{-3} mole par litre pour l'acide chlorhydrique. Notons que ceci est une raison supplémentaire pour utiliser la méthode indiquée ci-dessus et ne pas tenter de vérifier directement l'expression [24] .

Pour que les propriétés acides du milieu ne soient pas trop fortement perturbées par les indicateurs, il est nécessaire de les employer en défaut par rapport à l'acide minéral présent en solution et on les a toujours mis en œuvre à des concentrations au moins dix fois inférieures à celles des acides minéraux. Cependant, on est souvent ainsi à la limite des possibilités de mesure au spectrophotomètre, bien qu'on ait utilisé des cuves de 4 cm de longueur pour augmenter l'absorption de la lumière, et la précision des résultats laisse souvent à désirer, en particulier avec l'acide chlorhydrique.

Pour déterminer avec autant de précision que possible la concentration d'indicateur sous forme acide, on a préalablement mesuré la densité optique de solutions de celui-ci à différentes concentrations en présence d'acide perchlorique 0,02 N et d'acide chlorhydrique 1,2 N dans l'acide acétique, c'est-à-dire dans des conditions telles que tout l'indicateur B soit pratiquement sous la forme BH^+ . D'après la loi de Beer, on obtient une relation linéaire entre la densité optique et la concentration d'indicateur sous la forme acide, relation qui permet ensuite, lors des mesures effectives, de connaître directement cette dernière. La paranaphtolbenzéine est orange dans l'acide acétique pur

et verte en présence d'acide fort ; les maximums d'absorption se trouvent à la longueur d'acide 454 mμ pour la forme basique et à 464 et 625 mμ pour les deux formes acides ; toutes les mesures ont en conséquence été faites à 625 mμ pour éviter le recoupement des spectres à 454 et 464 mμ. Le coefficient d'extinction molaire de la forme acide de la paranaphtolbenzéine a ainsi été trouvé égal à $3,2 \cdot 10^{-4}$ litre/mole $^{-1}$/ cm^{-1}.

Les résultats des mesures sont rassemblés dans les tableaux XVII et XVIII relatifs respectivement à l'acide perchlorique et à l'acide chlorhydrique. Ils conduisent avec une bonne reproductibilité à :

$$\frac{K_i^{RHClO_4}}{K_i^{BHClO_4}} = 2,2 \cdot 10^{-3} \qquad K_i^{BHCl} = 1,82 \cdot 10^{2}$$

B représentant l'indicateur, c'est-à-dire la paranaphtolbenzéine et R le réactif, c'est-à-dire le paraldéhyde.

Comme on l'a indiqué plus haut, la précision de la mesure est insuffisante dans le cas de K_i^{RHCl}. On peut prendre le problème en sens inverse et, en supposant que l'équation [29] soit vérifiée, calculer la valeur que devrait avoir K_i^{RHCl} ; on trouve ainsi $K_i^{RHCl} = 0,1$ environ.

La mesure reposant sur le fait que la base étudiée, en l'occurrence le réactif R, forme un sel avec l'acide et, en diminuant sa concentration libre, modifie le rapport $[BH^+] / [B]$ relatif à l'indicateur, on comprend aisément que, si la base R ou l'acide HCl sont trop faibles, leur réaction de "neutralisation" ne sera jamais suffisamment avancée pour que la consommation d'acide soit notable en valeur relative. Il apparaît que tel est le cas pour le couple paraldéhyde - acide chlorhydrique et la seule vérification possible est de contrôler que la présence de paraldéhyde ne modifie pas d'une manière mesurable le rapport $[BH^+]/ [B]$ déterminé pour l'indicateur seul. C'est effectivement ce que l'on constate puisque avec ou sans paraldéhyde ce rapport reste inchangé à la précision de la mesure près.

Notons que, même si ce qui précède avait pu être vérifié plus complètement, on n'aurait pu conclure sur cette seule base à l'existence des paires d'ions en solution acétique car il était possible d'aboutir formellement au même résultat en partant des équilibres ioniques classiques. Toutefois le fait que la force relative des différents acides utilisés dépend manifestement de la base qui sert à la comparaison et que ce comportement se retrouve en cinétique chimique est un argument sérieux, parmi d'autres, en faveur de la formation d'associations ioniques dans les solvants de faible constante diélectrique. L'interprétation ci-dessus présente par ailleurs l'avantage de donner une image concrète des phénomènes auxquels on doit attribuer les effets spécifiques observés.

Tableau XVII

Constantes d'ionisation des systèmes p.N.B. - $HClO_4$ et paraldéhyde - $HClO_4$

[p.N.B.] en 10^{-6}mole/l	$(C_{HClO_4})_t$ en 10^{-5}mole/l	[paraldéhyde] en 10^{-3}mole/l	Densité optique	$[BH^+ClO_4^-]$ en 10^{-6}mole/l	$[RH^+ClO_4^-]$ en 10^{-6}mole/l	C_{HClO_4} en 10^{-5}mole/l	$\frac{[BH^+ClO_4^-]}{[B]\,C_{HClO_4}}$	$\frac{[RH^+ClO_4^-]}{[R]\,C_{HClO_4}}$
3,34	1,67	0	0,263	2,0		1,47	$1,01.10^5$	
3,34	1,67	1,74	0,227	1,73	4,37	1,06		$2,36.10^2$
2,02	2,19	0	0,179	1,36		2,05	$1,0.10^5$	
2,02	2,19	1,59	0,158	1,23	5,07	1,56		$2,05.10^2$
						moyennes :	$1,0.10^5$	$2,2.10^2$

Tableau XVIII

Constantes d'ionisation du système p.N.B. - HCl

ClLi = 0,01 N

[p.N.B.] en 10^{-5}mole/l	$(C_{HCl})_t$ en 10^{-4}mole/l	[paraldéhyde] en 10^{-3}mole/l	Densité optique	$[BH^+Cl^-]$ en 10^{-6}mole/l	C_{HCl} en 10^{-4}mole/l	$\frac{[BH^+Cl^-]}{[B]\,C_{HCl}}$
1,01	4,34	0	0,101	0,79	4,33	$1,96.10^2$
1,01	4,34	1,52	0,099			
1,11	5,73	0	0,133	1,04	5,72	$1,81.10^2$
1,11	5,73	1,67	0,130			
1,01	5,74	0	0,121	0,98	5,73	$1,83.10^2$
1,01	5,74	3,48	0,120			
1,47	5,73	0	0,164	1,28	5,72	$1,70.10^2$
1,47	5,73	1,82	0,162			
					moyenne :	$1,82.10^2$

4. CONCLUSION

Du travail qui vient d'être exposé, il ressort que, si la fonction H_0 permet d'unifier l'échelle des acidités dans l'eau et les solvants riches en cette dernière ainsi que, parallèlement, de rendre compte d'une manière uniforme de l'effet des différents acides pour les réactions répondant à certains mécanismes de catalyse acide, il n'en est plus de même lorsqu'on opère dans des solvants non aqueux de faible constante diélectrique.

Déjà à propos de la mesure de H_0 , il est apparu que des effets spécifiques liés au couple indicateur-acide fort tendaient à se manifester puisque, dans certains cas, les valeurs de H_0 sont légèrement différentes selon l'indicateur utilisé.

Dans l'étude cinétique, en milieu acétique particulièrement, ces effets spécifiques sont amplifiés, et, compte tenu de la dilution à laquelle acide et réactifs ont été utilisés, on est amené à mettre en cause les processus acide-base qui interviennent dans la mesure de H_0 aussi bien que dans le mécanisme des réactions considérées. Plus précisément, l'existence des effets spécifiques paraît devoir être attribuée au fait que le sel formé par interaction de l'acide fort et du réactif ou de l'indicateur n'est plus sous la forme d'ions libres simplement solvatés, mais essentiellement sous forme de paires d'ions non dissociées.

Il en résulte que la concordance des valeurs de H_0 déterminées dans les solvants de faible constante diélectrique et de faible pouvoir solvatant doit reposer sur une similitude des effets spécifiques entre les différents indicateurs et les acides, c'est-à-dire finalement sur la similitude chimique de la série des indicateurs.

Si on admet que la fonction d'acidité a une valeur absolue dans l'eau, où les associations d'ions sont en général inexistantes, au moins pour les ions univalents, il ne paraît plus en être de même dans les milieux organiques. La fonction d'acidité ne garde plus alors que la valeur d'un repère relatif valable dans la mesure où on se tient à une famille déterminée d'indicateurs ou de réactifs. Ceci a comme conséquence que, si l'utilisation d'une réaction test convenablement choisie permet, en principe, de déterminer une échelle de fonction d'acidité, dans les milieux autres que l'eau en particulier, cette échelle sera en général différente de celle qu'on établirait à partir d'une autre réaction test ou par mesure classique à l'aide d'une famille d'indicateurs. Les exemples traités dans ce travail laissent supposer qu'en première approximation le passage d'une échelle à l'autre se fait généralement par simple translation.

On peut interpréter le comportement des bases vis-à-vis des acides dans des solvants comme l'acide acétique en se fondant sur l'existence d'équilibres d'ionisation distincts des équilibres de dissociation. Dans l'exemple traité, la vérification se heurte partiellement au fait que la constante d'ionisation de l'un des équilibres acide-base considérés est trop faible pour être déterminée par la méthode expérimentale choisie et des difficultés du même ordre risqueraient de se présenter pour les autres réactions et les autres couples d'acides que l'on pourrait envisager d'étudier. Il serait plus direct et plus probant de s'adresser à un réactif dont la concentration sous forme acide ou basique puisse être mesurée directement par spectrophotométrie. Une telle étude, si elle pouvait être menée à bien, permettrait non seulement d'établir avec plus de certitude les lignes générales de l'interprétation donnée plus haut, mais encore de contrôler les hypothèses initiales. Entre autres, il serait important d'établir si la vitesse de décomposition de l'acide conjugué du réactif est effectivement indépendante de l'anion qui lui est associé dans la paire d'ions.

BIBLIOGRAPHIE

1 . Hammett (L. P.) et Deyrup (A. J.) - J. Am. Chem. Soc. 54, 2721 (1932)
2 . Paul (M. A.) et Long (F. A.) - Chem. Rev. 57, 1 (1957)
3 . Hammett (L. P.) et Paul (M. A.) - J. Am. Chem. Soc. 56, 827 (1934)
4 . Paul (M. A.) - J. Am. Chem. Soc. 76, 3236 (1954)
5 . Brand (J. C. D.) - J. Chem. Soc. 997 (1950)
6 . Deno (N. C.) et Taft (R. W.) - J. Am. Chem. Soc. 76, 244 (1954)
7 . Bell (R. P.) et Brown (A. H.) - J. Chem. Soc. 774 (1954)
8 . Braude (E. A.) et Stern (E. S.) - J. Chem. Soc. 1976 (1948)
9 . Eaborn (C.) - J. Chem. Soc. 3148 (1953)
10. Kreevoy (M. M.) - J. Am. Chem. Soc. 78, 4236 (1956)
11. Bunton (C. A.), Ley (J. B.), Rhind-Tutt (A. J.) et Vernon (C. A.) - J. Chem. Soc. 2327 (1957)
12. Noyce (D. S.) et Castel Franco (P.) - J. Am. Chem. Soc. 73, 4482 (1951)
13. Wiberg (K. B.) et Evans (R. J.) - J. Am. Chem. Soc. 80, 3019 (1958)
14. Hall (N. F.) et Spengeman (W. F.) - J. Am. Chem. Soc. 62, 2487 (1940)
15. Paul (M. A.) et Hammett (L. P.) - J. Am. Chem. Soc. 58, 2182 (1936)
16. Gold (V.) et Hawes (B. W. V.) - J. Chem. Soc. 2102 (1951)
17. Lemaire (H.) et Lucas (H. J.) - J. Am. Chem. Soc. 73, 5198 (1951)
18. Satchell (D. P. N.) - J. Chem. Soc. 1916 (1958)
19. Smith (T. L.) et Elliott (J. H.) - J. Am. Chem. Soc. 75, 3566 (1953)
20. Long (F. A.) et Paul (M. A.) - Chem. Rev. 57, 935 (1957)
21. Walker (J. F.) et Chadwick (A. F.) - Ind. Eng. Chem. 39, 974 (1947)
22. Paul (M. A.) - J. Am. Chem. Soc. 72, 3813 (1950)
23. Paul (M. A.) - J. Am. Chem. Soc. 74, 3236 (1954)
24. Bell (R. P.),Bascombe (K. N.) et Mc. Coubrey (J. C.) - J. Chem. Soc. 1286 (1956)
25. Bell (R. P.),Lidwell (O. M.) et Vaughan-Jackson (M. W.) - J. Chem. Soc. 1792 (1936)
26. Bell (R. P.) et Skinner (B. G.) - J. Chem. Soc. 2955 (1952)
27. Satchell (D. P. N.) - J. Chem. Soc. 3524 (1957)
28. Satchell (D. P. N.) - J. Chem. Soc. 2052 (1958)
29. Southworth (B. C.) - Anal. Chem. 28, 1611 (1956)
30. Tacheru Higuchi et Rehm (Carl R.) - Anal. Chem. 27, 408 (1955)
31. Paul (M. A.) - J. Am. Chem. Soc. 74, 141 (1952)
32. Friedemann, Cotonio et Sheffer - J. Biol. Chem. 73, 342 (1927)
33. Guggenheim (E. A.) - Phil. Mag. 7, 538 (1926)
34. Jungers (J. C.) et coll.-Cinétique Chimique Appliquée 127, Ed. Technip, Paris (1958)
35. Addy et Baker (J.) - J. Chem. Soc. 4111 (1953)
36. Hellin (M.) et Coussemant (F.) - C. R. Acad. Sci. 245, 2504 (1957)
37. Salomaa (P.) - Acta Chem. Scan. 11, 461 (1957)
38. Harned (H. S.) et Owen (B. B.) - The physical chemistry of Electrolytic Solutions, 3th edition, 713, Reinhold (1958)
39. Grunwald (E.) et Winstein (S.) - J. Am. Chem. Soc. 61, 2791 (1939)
40. Kolthoff (J. M.) et Bruckenstein (S.) - J. Am. Chem. Soc. 78, 1 (1956)
41. Bruckenstein (S.) - J. Am. Chem. Soc. 82, 307 (1960).

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

ETUDE DE L'INHIBITION DES ESTERASES PAR LES PHOSPHATES D'ALKYLE

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 2 juin 1960

Le Doyen
de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean SARRAILH